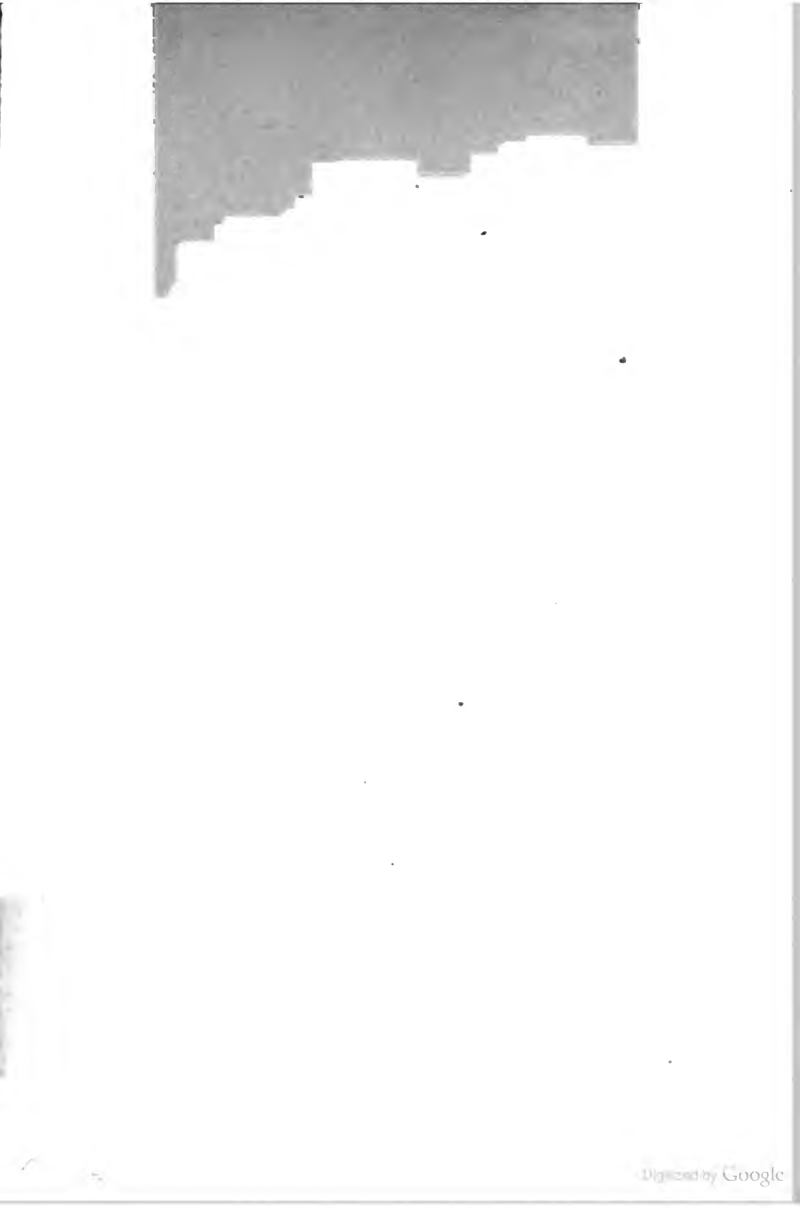




1837
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE



# ZEITSCHRIFT FÜR CHEMIE.

NEUE FOLGE II. BAND.

# ZEITSCHRIFT

FÜR

# CHEMIE.

## ARCHIV

FÜR DAS

GESAMMTGEBIET DER WISSENSCHAFT.

HERAUSGEGEBEN VON

**F. BEILSTEIN, R. FITTIG UND H. HÜBNER**

IN GÖTTINGEN.



NEUNTER JAHRGANG. — NEUE FOLGE II. BAND.

MIT II LITHOGRAPHIRTEN TAFELN.

LEIPZIG

VERLAG VON QUANDT & HÄNDEL.

1866.

# ZEITSCHRIFT FÜR CHEMIE.

**NEUNTER JAHRGANG**

ODER

DER NEUEN FOLGE BAND II.

## Notiz über Oxybenzaminsäure.[1])

Von Peter Griess.

Man erhält die Oxybenzaminsäure (Oxybenzamid) wenn man das Salpetersäure-Diazobenzamid (Ann. Ch. Ph. 120, 127) in wässriger Lösung zum Kochen erhitzt, nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_7H_3N_2O\\H_2\end{matrix}\right\}N,NHO_3}_{\text{Salpetersäure-Diazobenzamid}} + H_2O = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_7H_5O_2\\H_2\end{matrix}\right\}}_{\text{Oxybenzaminsäure.}}N + NHO_3 + N_2$$

Sie krystallisirt in weissen Säulen oder Prismen, ist schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Aether. Ihr Geschmack ist bitter.

In ganz entsprechender Weise lässt sich auch Oxydracylaminsäure darstellen.

Es sind bereits schon vier andere Säuren von derselben Zusammensetzung $C_7H_7NO_2$ bekannt, nämlich: Amidobenzoesäure, Amidodracylsäure, Salicylaminsäure und Anthranilsäure. Dem chemischen Verhalten und ihrer Bildungsweise nach, lassen sich diese 6 isomeren Säuren in zwei verschiedene Gruppen ordnen. Die erste derselben enthält wahre Aminsäuren zweiatomiger Säuren: der Oxybenzoesäure, Oxydracylsäure und Salicylsäure; die zweite dagegen solche Säuren, welche sämmtlich als Amidosubstitutionsproducte der Benzoesäure zu betrachten sind.

| I. | II. |
|---|---|
| Oxybenzaminsäure | Amidobenzoesäure |
| Oxydracylaminsäure | Amidodracylsäure |
| Salicylaminsäure | Anthranilsäure. |

Besonders in dem verschiedenen Verhalten beider Säurereihen beim Kochen mit Kalilauge, findet diese Classification ihre Begründung. Während nämlich dabei alle Glieder der ersten Gruppe nach der Gleichung

1) C=12; O=16.

$$\underbrace{C_7H_7NO_2}_{} + \underbrace{H_2O}_{} = \underbrace{C_7H_6O_3}_{} + \underbrace{NH_3}_{}$$

{Oxybenzaminsäure / Oxydracylaminsäure / Salicylaminsäure} {Oxybenzoesäure / Oxydracylsäure / Salicylsäure}

zerfallen, bleiben diejenigen der zweiten ganz unverändert. Erst wenn man die letztere mit Kalihydrat zum Schmelzen erhitzt, werden sie theilweise im Sinne nachfolgender Gleichung zerlegt:

$$\underbrace{C_7H_7NO_2}_{\text{Amidosäure}} = \underbrace{CO_2}_{\text{Kohlensäure}} + \underbrace{C_7H_7N}_{\text{Anilin.}}$$

Eine andere ebenso auffallende Verschiedenheit zeigt sich darin, dass keine der Säuren der ersten Gruppe fähig ist eine Diazoverbindung zu liefern, indem sie bei Einwirkung von salpetriger Säure unter Stickstoffentwicklung sofort in die betreffenden Oxysäuren übergeführt werden; wogegen sich die Repräsentanten der zweiten Gruppe mit Leichtigkeit in stickstoffsubstituirte Verbindungen verwandeln lassen. In der That scheint es ein allgemeines Gesetz zu sein, dass nur wahren Amidoverbindungen diese Eigenschaft zukommt, wenigstens ist es mir nie gelungen, aus einem unzweifelhaft dem Ammoniaktypus angehörenden Körper eine Diazoverbindung darzustellen.

---

## Ueber Hydrocyan-Rosanilin.

Von Hugo Müller.

Als ich vor einiger Zeit bei der Einwirkung von Cyankalium auf Chloressigäther[1]) die Bildung eines rothen Murexid-ähnlichen Körpers beobachtete, welcher in seinen Reactionen grosse Aehnlichkeit mit Rosanilin zeigte, wurde ich veranlasst die Einwirkung von Cyankalium auf Rosanilin zu untersuchen und es führten diese Versuche zu der Auffindung eines neuen basischen Derivates, des Rosanilins, welches ich hier im Auszug einer demnächst zu veröffentlichenden ausführlicheren Arbeit kurz beschreiben will.

Versetzt man eine Lösung irgend eines Rosanilinsalzes mit einer Lösung von Cyankalium, so tritt, besonders beim Erwärmen, fast augenblicklich Entfärbung ein und es scheidet sich ein weisser krystallinischer Körper aus, welcher der Gegenstand dieser Untersuchung ist. Um diesen Körper in grösserer Menge zu erhalten, kann man auf verschiedene Weise verfahren, und ich will hier nur eine derselben anführen: Man übergiesst irgend ein Rosanilinsalz, möglichst fein gepulvert, mit Alkohol und setzt dann (etwa ein Fünftel des essigs. Rosanilins) Cyankalium zu. Gelindes Erwärmen beschleunigt die Reaction, und das Rosanilin verwandelt sich in ein gelblichweisses Pulver,

1) Zeitschr. f. Chem. u. Pharm. 1864, 382.

während die alkoholische Lösung sich gelb oder braunroth färbt. Diese braunrothe Färbung rührt von Unreinigkeiten des angewandten Rosanilinsalzes her, und es kann daher diese Reaction auch ein Mittel an die Hand geben, die Reinheit desselben zu prüfen. Ist die Reaction beendigt, so bringt man das Product auf ein Filter und wäscht es mit Alkohol. Das zurückbleibende Krystallpulver löst man dann in verdünnter Chlorwasserstoffsäure und fällt die erwärmte und mit verdünntem Alkohol versetzte Lösung mit Ammoniak, welchem man, im Falle die Lösung von unverändertem Rosanilin noch roth gefärbt erscheint, eine Lösung von Cyankalium oder Cyanwasserstoffsäure zugesetzt hat. Je nachdem man nun mit mehr oder weniger reinem Rosanilinsalz gearbeitet hat, entsteht ein weisser oder gelblich gefärbter voluminöser Niederschlag, der nach kurzer Zeit krystallinisch wird und sich dann leicht absetzt. Im Falle derselbe noch gefärbt ist, so wiederholt man das Auflösen und Ausfällen und kann auch die chlorwasserstoffsaure Lösung mit reiner Thierkohle entfärben.

Die Analyse dieses Körpers hat gezeigt, dass derselbe die Elemente von Hydrocyan und Rosanilin enthält, jedoch lässt sich derselbe nicht als cyanwasserstoffsaures Rosanilin betrachten; denn unter den gewöhnlichen Umständen gibt derselbe weder die Reactionen des Rosanilins noch die des Cyanwasserstoffs.

Ist das Hydrocyan-Rosanilin aus einer wässrigen chlorwasserstoffsauren Lösung durch Ammoniak abgeschieden, so bildet dasselbe ein blendend weisses opakes Krystallpulver. Aus warmer alkoholischer Lösung scheidet es sich in kleinen durchsichtigen monoklinischen Krystallen ab, welche ausgezeichneten Diamantglanz besitzen. Auf Zusatz von Alkalien zu einer selbst sehr verdünnten wässrigen Lösung eines Salzes des Hydrocyan-Rosanilins scheidet sich die Base entweder als milchige Trübung oder käsiger Niederschlag aus, welcher eine auffallende Aehnlichkeit mit Chlorsilber hat. Im Dunkeln hält sich das Hydrocyan-Rosanilin unverändert, aber unter Einwirkung des Sonnenlichtes färbt es sich oberflächlich rosenroth. Mit Kalihydrat geschmolzen wird es zersetzt, indem, wie es scheint, Rosanilin regenerirt wird.

Chlorwasserstoffsaures Hydrocyan-Rosanilin. Die freie Base löst sich ausserordentlich leicht in Chlorwasserstoffsäure zu einer farblosen Lösung. Aus der sehr concentrirten Lösung scheiden sich grosse, wie es scheint monoklinische Krystalle aus, welche unveränderlich an der Luft sind und sich leicht in Alkohol lösen.

Das schwefelsaure und salpetersaure Hydrocyan-Rosanilin sind ebenfalls sehr leicht lösliche Verbindungen, die aber schwieriger krystallisiren. Die Lösungen haben grosse Neigung zu gummiartigen Massen einzutrocknen.

Chlorplatin gibt mit der Lösung des chlorwasserstoffsauren Salzes keinen Niederschlag. Beim Eindampfen scheidet sich die Chlorplatinverbindung als schwerer harzartiger Körper aus.

Eine Lösung von pikrinsaurem Kalium gibt selbst in sehr ver-

dünnten Lösungen eines Hydrocyan-Rosanilinsalzes einen gelben flockigen Niederschlag, der schon in gelinder Wärme zusammenbackt und dann ein dunkelgelbes Harz bildet.

Das Hydrocyan-Rosanilin zeigt in seinen Eigenschaften eine auffallende Aehnlichkeit mit dem kürzlich von Hofmann entdeckten Leucanilin und wie dieses aus dem Rosanilin durch Addition von Wasserstoff entsteht, so entsteht das Hydrocyan-Rosanilin aus dem Rosanilin durch Hinzutreten von Hydrocyan. Man kennt bereits einen andern ganz ähnlichen Fall, in welchem eine organische Base sich mit Hydrocyan zu einem neuen basischen Derivat verbindet, nämlich die Bildung des Hydrocyan-Harmalins, aus Harmalin, nach Fritsche. Hofmann hat vor einiger Zeit schon gezeigt, dass sich die blauen und violeten Derivate des Rosanilins ebenfalls mit Wasserstoff verbinden und farblose basische Körper bilden. Ich habe die analogen Cyanwasserstoffverbindungen dargestellt und es sind diese den Wasserstoffverbindungen durchaus ähnlich.

Es scheint mir aus diesen Thatsachen hervorzugehen, dass das Hydrocyan eine ähnliche Rolle zu spielen im Stande ist, wie man sie an andern Gliedern des $H_2$-Typus (BrBr, HBr etc.) beobachtet und mit dem Namen Addition belegt hat.

---

## Beiträge zur Kenntniss der Glycolamidsäuren.

Von W. Heintz.

(Ann. d. Ch. u. Ph. 136, 213.)

Der Verf. hat früher (Ann. 124, 298) die Vermuthung ausgesprochen, dass die Glycolsäure, welche er bei der Einwirkung von Ammoniak auf Monochloressigsäure neben Glycocoll-, Di- und Triglycolamidsäure erhielt, nur von einem unzersetzt gebliebenen Rest von Chloressigsäure herrühre, der bei den weiteren Operationen in Glycolsäure umgewandelt sei. Neuere Versuche, bei denen die einzelnen Substanzen im Wesentlichen nach der früher (Ann. 124, 301) beschriebenen Methode getrennt wurden, haben indess gezeigt, dass eine kleine Menge Glycolsäure auch bei jener Operation entstehe.

Die Diglycolamidsäure verbindet sich, obgleich sie sich wie eine zweibasische Säure verhält, doch noch mit Säuren.

*Salzsaure Diglycolamidsäure*, $C_4H_7NO_4, HCl$, wird durch Auflösen der Säure in verdünnter Salzsäure und Verdunsten erhalten. Sie krystallisirt aus Wasser in grossen blättrigen Krystallen, die sehr dünne rechtwinklige Tafeln bilden, aus Alkohol in kleinen prismatischen Krystallen, ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwerer löslich und wird aus der alkoholischen Lösung durch Aether gefällt. Die alkoholische Lösung gab mit Platinchlorid keinen Niederschlag,

auf nachherigen Zusatz von Aether fiel eine orangegelbe, syrupartige Flüssigkeit, für deren Reinheit keinerlei Bürgschaft vorhanden war.

*Salpetersaure Diglycolamidsäure,* $\text{Є}_4H_7N\Theta_4, HN\Theta_3$, wird durch Verdunsten einer Lösung von Diglycolamidsäure in der äquivalenten Menge Salpetersäure im Vacuum über Schwefelsäure als eine farblose, durchsichtige, krystallinisch erscheinende, an der Luft zerfliessliche Masse erhalten. Alkohol fällt aus der Lösung freie Diglycolamidsäure und auch beim Verdunsten im Wasserbade entweicht Salpetersäure.

*Schwefelsaure Diglycolamidsäure.* Wird die Glycolamidsäure in der äquivalenten Menge verdünnter, heisser Schwefelsäure gelöst, so scheidet sie sich beim Erkalten der concentrirten Lösung unverbunden wieder ab. Fügt man aber noch ebenso viel Schwefelsäure hinzu, wie die Lösung schon enthält, so lässt sie sich im Wasserbade zum dicken Syrup verdunsten, aus dem allmählig sich feine Nadeln absetzen. Auf Zusatz von Alkohol tritt Trübung ein, die beim Kochen wieder verschwindet und beim Erkalten scheiden sich dann sehr kleine prismatische Krystalle ab, deren Menge durch Zusatz von Aether bedeutend vermehrt wird. Diese Krystalle, die *neutrale* schwefelsaure Diglycolamidsäure sind, zersetzen sich mit Wasser in freie Diglycolamid säure und das saure Salz; beim Kochen mit Alkohol löst sich ein Theil unzersetzt, ein anderer zerfällt in Schwefelsäure und ungelöst bleibende Diglycolamidsäure.

Auch die Triglycolamidsäure löst sich leicht in concentrirter Salzsäure und concentrirter Schwefelsäure, aber auf Zusatz von Wasser scheidet sie sich säurefrei wieder ab. Wendet man möglichst wenig heisse Schwefelsäure an, so dass noch keine Gasentwicklung eintritt, so scheidet die Lösung beim Erkalten eine weisse Substanz ab, die auf einem porösen Stein unter einer Glocke neben Schwefelsäure leicht trocken wird. An der Luft zieht sie begierig Feuchtigkeit an und zersetzt sich damit. — Trocknes Salzsäuregas wird von der gepulverten Triglycolamidsäure weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei 100° absorbirt.

---

# Untersuchungen über einbasische Kohlenstoffsäuren.

## 1. Ueber Essigsäure.[1])

Von A. Geuther.

(Jenaische Zeitschr. 1865, 387.)

Bereits vor 2 Jahren hat der Verf. über die hier folgende Untersuchung (Nachrichten d. Gsllschft d. Wissensch. Göttingen 1863, 281 u. Jahresbericht 1863, 323) theilweise Mittheilung gemacht. Natrium

1) $\text{Є}=12$; $\Theta=8$; $H=1$; $N=14$.

zersetzt essigsaures Natron unter Gasentwicklung; die entstehenden Verbindungen wurden nicht weiter untersucht. Wird Essigäther (Sdpt. 72,68°) und Natrium an einem aufrechtgestellten Kühler gekocht und Wasserstoffgas durch denselben geleitet, so entsteht durch folgende Zersetzung $C^4H^9O^3$.NaO, das bereits a. angef. O. beschrieben ist. 2 Mgt. Essigäther und 2 Mgt. Na geben 1 Mgt Aethernatron und 2 Mgt. H. Das Aethernatron wurde durch Zersetzung mit Wasser als Natron und Alkohol nachgewiesen. Ferner entstand, wie sich später zeigte, durch Zersetzung der zuerst entstandenen angeführten Verbindungen, Aceton und freies Natron neben kohlensaurem und essigsaurem Salz, ausserdem wenig eines durch Schütteln mit Aether ausziehbaren Oels und wenig einer Natronverbindung, die auf Zusatz von Säure unter Abscheidung eines 2. Oels zersetzt wird. Der Verf. hat diese braunen, dicken Oele nicht weiter untersucht. Die früher Dimethylencarbonäthernatron, jetzt vom Verf. ihrem Verhalten nach äthylendimethylencarbonsaures Natron oder äthyldiessigsaures Natron genannte Verbindung $C^6H^9NaO^6$ zersetzt sich in folgender Art.

Werden 20 Gr. des unmittelbar erhaltenen, mit Aether weissgewaschenen, trockenen Salzes mit Wasser destillirt, so erhält man Kohlensäure (durch Kalkwasser nachweisbar) und 10 Gr. zweier, nach wiederholter Destillation bei 60° und 78° übergehender Flüssigkeiten, nämlich Alkohol und Aceton. Das Aceton gab, mit einer alkoholischen Lösung von saurem schwefligsaurem Ammoniak zusammengebracht, die für dasselbe bezeichnenden Krystalle; mit Ammoniak eine in Wasser leicht lösliche Krystallmasse, die Silberlösung reducirte.

Der im Wasserbad eingetrocknete Destillationsrückstand gab an wasserfreien Alkohol 2,5 Gr. essigsaures Natron ab und kohlensaures Natron blieb zurück. Da das essigsaure Natron wahrscheinlich eine Verunreinigung ist, so sind die Zersetzungsbestandtheile: Aceton, Alkohol, neutrales kohlensaures Natron und Kohlensäure. Das Natronsalz kann unter Wasseraufnahme alle diese Verbindungen bilden. Diese Zersetzung erleidet dasselbe auch schon unter der Luftpumpenglocke.

*Aethyldiessigsäure* erhält man frei aus dem nur mit Aether gewaschenen Natronsalz, indem man 1) trockene Salzsäure über dasselbe leitet und die gebildete Säure im Salzsäurestrom vom Kochsalz vorsichtig abtreibt und dies Destillat wäscht, mit CaCl trocknet und es durch Destillation von etwas Essigäther und einer über 200° siedenden krystallinischen Säure trennt. Oder 2) viel zweckmässiger behandelt man das Natronsalz mit sehr wenig Wasser und dem zur Zersetzung nöthigen Eisessig und zieht die Säure durch Schütteln mit Aether aus. Oder 3) indem man das Natronsalz in einem sehr trocknen Kohlensäurestrom auf 180° erhitzt. Die Säure destillirt dann ab. Die Kohlensäure ist bei der Zersetzung ohne Einfluss. Die Aethyldiessigsäure $C^6H^{10}O^6$ siedet, wie früher angegeben, bei 180,8° (Corr.), besitzt einen Erdbeergeruch, und bei +5° das spec. Gew. 1,03, und färbt sich mit Eisenchlorid violett. Sie ist mit Wasserdampf unzersetzt flüchtig. Mit starken Säuren oder Alkalien zersetzt sie sich wie

das Natronsalz. Mit Wasser auf 150° erhitzt entsteht Kohlensäure und jedenfalls Aceton und Alkohol.

Aethyldiessigsaurer Baryt entsteht wenn die Säure mit Barytwasser grad gesättigt und schnell unter der Luftpumpe eingedampft wird. Er bildet eine farblose, durchsichtige Masse und ist stets mit kohlensaurem Baryt gemengt. Aethyldiessigsaures Kupferoxyd $C^6H^9O^3$. CuO entsteht wenn das Baryt- oder Natronsalz mit neutralem essigsauren Kupferoxyd versetzt wird. Es bildet blassgrüne, atlasglänzende, mikroskopische, in Wasser unlösliche, in essigsaurem Kupferoxyd lösliche, beim Erhitzen verpuffende Nadeln. Es ist stets mit etwas kohlensaurem Kupferoxyd vermengt. Das Kupfersalz, über 100° erhitzt, nimmt an Gewicht ab, gegen 170° ist es 65% leichter; rasch erhitzt schmilzt es und es verflüchtigen sich weisse wollige Nadeln, die aus Mangel an Verbindung nicht untersucht wurden. Mit Wasser gekocht zerfällt das Kupfersalz in die Säure und Kupferoxyd und ein Theil der Säure in Kohlensäure, Alkohol und Aceton. Die Aethyldiessigsäure gibt mit salpetersaurem Silberoxyd einen äusserst leicht zersetzlichen Niederschlag.

*Aethyldiessigsäureäthyläther* wird leicht, wie früher angegeben ist, aus dem Natronsalz mit Jodäthyl bei zweitägiger Erhitzung auf 160—170° als eine bei 195—196° siedende Flüssigkeit erhalten. Mit Eisenchloridlösung gibt er eine blaue Färbung.

Der bei 186,8° siedende Aethyldiessigsäuremethyläther entsteht in ganz gleichartiger Weise.

*Wässriges starkes Ammoniak und der Aethyläther* geben nach und nach eine in Wasser lösliche langstrahlige Verbindung $C^6H^{11}NO^4$ und eine in Wasser unlösliche $C^8H^{15}NO^4$. Die Eigenschaften dieser Verbindungen sind früher mitgetheilt. [1])

---

1) *Vorkommen der Aethylen-di-methylencarbonsäure im Organismus.* Herr Prof. Gerhardt bemerkte, als er den Harn eines Diabetikers seiner Klinik untersuchte, dass derselbe auf Zusatz von Eisenchlorid eine eigenthümliche dunkelbraunrothe Färbung gab, die wesentlich von der rein braunrothen der Essigsäure abwich. Herr Dr. Alsberg untersuchte den Harn, welcher ebensowohl, als der Athem des Kranken einen eigenthümlich an frisches Brod erinnernden Geruch besass, vorzüglich um die von Peters und Kaulich (Prag. Vierteljahrsschrift 1855) gemachten Angaben über das Vorkommen von Aceton in solchem Harne zu prüfen. Seine Angaben darüber lauten: „Der Harn war hellgelb gefärbt, reagirte schwach sauer und besass einen eigenthümlichen Geruch. Zur Gewinnung des diesen Geruch bedingenden Körpers wurde von ungefähr 45 Liter des Harns das Flüchtigere abdestillirt, und zwar jedesmal von der in 24 Stunden gelassenen Menge. Da das erhaltene Destillat alkalisch (von Ammoniak) reagirte, so wurde es mit Schwefelsäure übersättigt und wiederholt so lange rectificirt, als noch ölig fliessende Streifen sich zeigten. Die so erhaltene Flüssigkeit roch ziemlich stark nach frischem Brode, zugleich aber auch ätherisch. Sie wurde mit concentrirter Chlorcalciumlösung versetzt, um zu sehen, ob diese etwas abscheiden würde, was indessen nicht der Fall war, worauf sie aus dem Wasserbade destillirt und das Uebergegangene wiederholt der gleichen Behandlung unterworfen wurde. Die rückständige Chlorcalciumlösung besass

*Dehydracetsäure.* Es ist oben bei der Darstellungsweise der Aethylen-di-methylencarbonsäure aus dem Natronsalz durch Behandeln desselben mit Chlorwasserstoffgas sowohl, als durch Erhitzen desselben für sich im Kohlensäurestrom erwähnt worden, dass neben ihr noch eine gegen 260° siedende feste krystallisirbare Säure (Dehydracetsäure) entsteht. Zu ihrer Darstellung benutzt man den zweiten Weg, indem man den, nach dem Erhitzen des Natronsalzes im Kohlensäurestrom im Rohre bleibenden bräunlich zusammengesinterten und viel kohlensaures Natron enthaltenden Rückstand, im Wasser löst und zunächst durch Schütteln dieser Lösung mit Aether einen Theil des Farbstoffes entfernt. Sodann versetzt man vorsichtig mit Salzsäure oder Essigsäure im Ueberschuss, wobei eine Ausscheidung von Krystallen stattfindet. Man schüttelt wiederholt mit Aether, der diese sammt den grössten Theil der färbenden Harze (nur ein Theil bleibt als in Aether unlöslich zurück) löst und nach seinem Verdunsten als eine in der Wärme flüssige, in der Kälte krystallisirende Masse zurücklässt. Zur Reinigung verfährt man entweder so, dass man die Säure mit siedendem Wasser auszieht, wobei der grösste Theil des braunen Harzes ungelöst bleibt und durch Filtriren getrennt werden kann, oder dass man sie der Destillation unterwirft. Es muss jede dieser Operationen mehrmals wiederholt werden, ehe die Säure weiss oder doch wenigstens hellgelb wird. Ist sie schon in einem etwas reineren Zustande auf eine dieser Weisen erhalten, so kann sie auch durch vorsichtige recht langsam ausgeführte Sublimation ohne grossen Verlust gereinigt werden. Die Analysen verschiedener Mengen der Säure haben für dieselbe das in der Formel: $C^2H^2O^2$ wiedergegebene Mischungsverhältniss ihrer Bestandtheile und die Analyse ihrer Salze das durch die Formel: $C^8H^8O^8$ ausgedrückte Mischungsgewicht derselben ergeben.

Die *Dehydracetsäure* krystallisirt aus heisser wässriger Lösung oder beim Sublimiren in nadel- oder tafelförmigen, dem rhombischen System angehörenden Krystallen. Sie schmilzt bei 108°,5—109° und

in hohem Grade den Geruch nach frischem Brode und zugleich den nach Fuselöl. Sie wurde über freiem Feuer destillirt und das Destillat mit Aether geschüttelt, welcher nach dem Verdunsten neben Wasser wenige Tröpfchen einer *fuselig* riechenden Flüssigkeit hinterliess. Die aus dem Wasserbade übergegangene Flüssigkeit wurde mit Wasser und Kalkhydrat längere Zeit im verschlossenen Rohre auf 120° erhitzt, ohne dass indessen ein Kalksalz entstanden wäre. Es war also keine Aetherart vorhanden. Die Hauptmenge wurde nun mit geschmolzenem Chlorcalcium entwässert und der fractionirten Destillation wiederholt unterworfen. Sie bestand aus Aceton (mit etwas Alkohol verunreinigt), als solches wurde sie dadurch erkannt, dass sie sowohl mit alkoholischem saurem schwefligsaurem Ammoniak die von Städeler beschriebenen Krystalle lieferte, sowie, dass sie nach dem Versetzen mit Ammoniak im Ueberschuss salpetersaures Silberoxyd reducirte.

Da die Aethyldiessigsäure in Alkohol und Aceton zerfällt, die auch dieser Harn enthält, glaubt sich der Verf. zu dem Schluss berechtigt, die genannte Säure sei im Harn ursprünglich vorhanden gewesen.

beginnt bei dieser Temperatur schon sich zu verflüchtigen, ihre Dämpfe kratzen. Ihr Siedepunkt liegt bei 269°,6 corr. In kaltem Wasser ist sie wenig löslich, etwa 100 Th. Wasser von 6° lösen 1 Th. Säure, in heissem Wasser löst sie sich dagegen reichlich. Ebenfalls schwer löslich ist sie in kaltem Alkohol, heisser dagegen löst sie in beträchtlicherer Menge als Wasser. In Aether löst sie sich leicht. Ihre Lösungen reagiren sauer. Zur Bestimmung ihres Mischungsgewichtes wurde das Barytsalz benutzt. Die Säure löst sich in Barytwasser leicht auf, sorgt man dafür, dass kein Ueberschuss von letzterem da ist, sondern die Flüssigkeit neutral oder eben noch sauer reagirt, so erhält man nach dem Verdunsten über Schwefelsäure rhombische Tafeln des reinen Barytsalzes $Є^8H^7O^7, BaO + 2HO$. Kocht man die Flüssigkeit aber, so tritt langsame Zersetzung unter Bräunung und Abscheidung von kohlensaurem Baryt ein.

Das *dehydracetsaure Natron*, $Є^8H^7O^7, NaO + 4HO$, wird in langen, leicht löslichen Nadeln erhalten, wenn man eine siedende Lösung von kohlensaurem Natron mit der Säure neutralisirt und die Flüssigkeit über Schwefelsäure verdunsten lässt.

Der *dehydracetsaure Kalk*, $Є^8H^7O^7.CaO$, entsteht in dicken rhombischen Säulen, beim Neutralisiren der Säure mit Kalkhydrat (einen Ueberschuss des letzteren entfernt man nach dem Filtriren durch Kohlensäure). Aus der Lösung scheiden sich beim Verdunsten über Schwefelsäure dicke rhombische Säulen aus.

Eine Lösung des *dehydracetsauren Baryts* giebt: mit *essigsaurem Zinkoxyd* einen krystallinischen, aus rhombischen Säulen bestehenden weissen, in siedendem Wasser schwer löslichen Niederschlag; mit *essigsaurem Kupferoxyd* einen grünen Niederschlag, der sich beim Kochen in hellviolette Krystalle, zu Büscheln vereinigte Nadeln verwandelt; mit *salpetersaurem Silberoxyd*, wenn die Lösungen nicht sehr verdünnt sind, nach kurzer Zeit lange weisse federartige Krystalle; mit *essigsaurem Bleioxyd* keinen Niederschlag; mit *Eisenchlorid* keine besondere Färbung.

Bei der Darstellungsweise der Dehydracetsäure ist erwähnt worden, dass mit ihr *zwei harzartige* Producte aus der alkalischen Lösung durch Säuren abgeschieden werden, von denen das eine *in Aether unlöslich* ist und beim Ausziehen der Säure durch dieses Lösungsmittel zurückbleibt, das andere aber sich mit *in Aether löst* und beim Umkrystallisiren der Säure mit Wasser zurückbleibt.

Das *in Aether unlösliche Product* wurde abfiltrirt, bei gewöhnlicher Temperatur trocknen gelassen und dann mit Aether wiederholt ausgekocht, sodann in Natronlauge gelöst und aus der filtrirten Lösung durch Salzsäure wieder abgeschieden, wieder abfiltrirt und ausgewaschen. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure im leeren Raum verlor es nichts weiter an Gewicht als es danach auf 100° erhitzt wurde. Es lieferte bei der Analyse 59,2 Proc. Kohlenstoff und 4,9 Proc. Wasserstoff, ist also bei gleichem Wasserstoffgehalt *kohlenstoffreicher* als die Dehydracetsäure.

Das *in Aether lösliche Product* wurde zur Entfernung von noch vielleicht vorhandener Dehydracetsäure mehrmals mit grösseren Mengen Wassers längere Zeit gekocht, hierauf in Barytwasser gelöst, der Ueberschuss davon durch Kohlensäure entfernt, und eingedunstet. Die braune amorphe Salzmasse wurde wieder mit Wasser übergossen, jetzt fand nur theilweise Lösung statt. Es wurde nun mit Salzsäure aus dem im Wasser wieder Gelösten, sowie aus dem unlöslich Gebliebenen je das saure harzartige Product abgeschieden, ausgewaschen und getrocknet, zuletzt bei 100°, wobei Schmelzung stattfand. Das Harz aus dem löslichen Barytsalze enthielt 64,5 Proc. Kohlenstoff und 5,6 Proc. Wasserstoff, das aus dem unlöslichen Barytsalze: 66,0 Proc. Kohlenstoff und 5,5 Proc. Wasserstoff.

Die Zersetzungsproducte des Di-methylencarbonsauren Natrons beim Erhitzen auf 180° sind also: 1) Alkohol, 2) Essigäther, 3) Di-methylencarbonsäure, 4) Dehydracetsäure, 5) zwei harzartige Säuren und 6) Kohlensäure.

Der Verf. gedenkt ferner der Beobachtung Fehlings (Ann. d. Chem. u. Pharm. 49, 192) über die Einwirkung von Kalium auf den Bernsteinsäure-Aether. Er zeigt, dass die dort aufgestellte Formel Fehling's $C^3H^4O^3$ vervierfacht, also $C^{12}H^{16}O^{12}$, Dibernsteinsäure-Aether oder Diäthylendibernsteinsäure bedeuten kann und im letzten Fall zur Bernsteinsäureformel im gleichen Verhältniss wie die Aethyldiessigsäureformel zur Essigsäureformel stehen würde.

Am Schluss seiner Abhandlung bespricht der Verf. die Abhandlungen „Ueber die Wirkung des Natriums auf Valeriansäure-Aether u. s. w. und die Darstellung des säurebildenden Radicals Valeryl" v. J. A. Wanklyn (Journ. of chem. Soc. of London. Vol. II. 371 (1864); diese Zeitschrift N. F. 1865, 20) und zeigt die „Leichtfertigkeit" mit der die dort beschriebenen Versuche angestellt sind.

Auf des Verf. Veranlassung hat Herr Greiner ebenfalls die Einwirkung des Natriums auf Valeriansäureäther zu studiren begonnen. Bei der Einwirkung von Natrium auf Valeriansäureäther, einerlei, ob derselbe für sich oder mit dem gleichen Volum gewöhnlichen Aethers verdünnt, der Einwirkung dieses Metalls ausgesetzt wird, entwickelt sich nur *sehr wenig* Wasserstoff, das Metall löst sich, blank bleibend. Nach einiger Zeit, hauptsächlich, wenn gewöhnlicher Aether von Anfang an zugesetzt war, scheidet sich ein vollkommen weisses krystallinisches Salz aus. Nach und nach vermindert sich unter Gelbwerden der Flüssigkeit die Einwirkung des Natriums. Hat sie ihr Ende erreicht, und ist alles Natrium verschwunden, so wird der Aether aus dem Wasserbade abdestillirt. Beim Versetzen des Rückstandes mit Wasser scheidet sich ein *öliges* Product ab, *während das Natronsalz einer festen, schön krystallisirenden Säure in Lösung geht.* Aus diesem wird erstere durch Essigsäure abgeschieden und durch Schütteln mit Aether, worin sie sich leicht löst, ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt sie krystallisirt zurück. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird sie in grossen farblosen Krystallen erhalten. Von der

Bildung dieser Säure, die ein Hauptproduct der Reaction mit ist, hat Wanklyn nichts bemerkt.

Wird das ölförmig abgeschiedene Product der Destillation unterworfen, so erhält man wenig einer bei etwa 100° siedenden Verbindung (vielleicht Valeraldehyd), darauf geht unveränderter Valeriansäureäther über und zuletzt die Hauptmenge einer zwischen 240 und 260° siedenden Verbindung. Es ist das der Siedepunkt des von Alsberg dargestellten Amyläthervaleral's, welches 73,8 Proc. Kohlenstoff und 13,1 Proc. Wasserstoff verlangt.

Ferner beschwert sich der Verf., dass E. Frankland und B. J. Duppa in ihren „Notizen aus Untersuchungen über die Synthese von Aethern“ (Ann. d. Chem. u. Pharm. 135, 217; diese Zeitschrift 1865, 395), die zwei Jahre früher erschienene Arbeit des Verf. über diesen Gegenstand nur oberflächlich erwähnen, obgleich sie seine Versuche bestätigen. Auch bezweifelt der Verf., ob diese Chemiker wirklich Buttersäure und Capronsäure erhalten haben und nicht nur mit diesen isomere Säuren. Er meint, die 2 von ihnen erhaltenen Säuren entständen aus dem äthyldiessigsauren Natron durch Natronhydrat und Natriumalkoholat neben essigsaurem Natron.

Die anderen Producte aber, welche Frankland und Duppa bei der Einwirkung von Baryt auf den Aethyl- und Methyläther der Aethyldiessigsäure erhalten haben, nämlich die Verbindungen: $C^4H^8O^2$ und $C^5H^{10}O^2$ werden sich, gemäss dem Verhalten der freien Säure zu starken Basen, als *Methylaceton* und *Aethylaceton* herausstellen.

Um weitere Missverständnisse zu verhüten, erklärt der Verf. ausdrücklich, dass er die Untersuchung der Aethylendimethylencarbonsäure fortsetzt, dass Herr Greiner die Einwirkung des Natriums auf den *Ameisensäureäther* geprüft hat, mit der Untersuchung des *Baldriansäureäthers* beschäftigt ist und dann den *Buttersäureäther* vornehmen wird, ferner, dass Herr Brandes mit der Untersuchung des *Essigsäuremethyläthers* schon längere Zeit beschäftigt ist.

Jena, den 15. September 1865.

---

## Ueber einige Verbindungen der Blausäure.

Von H. Gal.

(Compt. rend. 61, 643.)

$CNH.HBr$. Leitet man gut getrockneten, von allem überschüssigen Brom befreiten[1]) *Bromwasserstoff* in stark abgekühlte *Blausäure*, so wird die grösste Menge des Gases absorbirt und mit der

1) Um HBr und HJ möglichst vom beigemengten Br und J zu befreien, empfiehlt der Verf. diese Gase durch Waschcylinder zu leiten, die mit Bimsstein gefüllt sind, den man mit etwas Wasser und rothem Phosphor tränkt.

Zeit bildet sich eine feste Verbindung. Letztere wird im Vacuum über Aetzkali von den Beimengungen befreit und bildet dann kleine gelblich weisse Körner, die mit grosser Begierde Wasser anziehen. Sie sind fast unlöslich in Aether und Chloroform. Befeuchtet man sie in einem Reagenzglase mit Wasser, so tritt eine ziemlich bedeutende Temperaturerhöhung ein und die neue saure Flüssigkeit fällt Silbersalze. Die gleichzeitig frei gewordene Blausäure wandelt sich sehr bald in Ameisensäure um. Kali wirkt noch viel heftiger auf die Verbindung ein. Es entweicht Ammoniak und es bildet sich KaBr und ameisensaures Kali.

Die Verbindung ЄNH.HJ entsteht noch viel leichter als die Bromwasserstoff-Verbindung. Sie bildet kleine, weisse Krystallwarzen. Wasser und Kali wirken auf sie in gleicher Weise ein, wie auf die erstere Verbindung. *Salzsäure* schien sich unter gleichen Umständen nicht mit der Blausäure zu verbinden.

*Brom-* oder *Jod-Methyl* und *Aethyl* verbinden sich nicht mit Blausäure. Aber die wasserfreie Blausäure bildet mit *Bromacetyl* eine feste, schwach gelbliche Verbindung, die sich schon bei 100° zersetzt.

---

## Ueber ein Oxydationsproduct des Erythrits.

Von E. Sell.

(Compt. rend. 61, 741.)

Um die sehr heftige Wirkung (vergl. Jahresb. 1863, 503) des *Platinmohrs* auf *Erythrit* zu mässigen, löst man 30 Gr. Erythrit in 250—300 Gr. Wasser und setzt zu der in einer Schale befindlichen Lösung 15—20 Gr. Platinmohr, welchen man vorher mit Bimssteinpulver gemengt hat. Man rührt die Flüssigkeit häufig um und ersetzt von Zeit zu Zeit das verdunstete Wasser. Sobald aller Erythrit verschwunden ist, verdunstet man die filtrirte Flüssigkeit im Wasserbade auf ihr halbes Volumen und fällt mit basisch-essigsaurem Blei, unter Vermeidung jeden Ueberschusses von letzterem. Der gelblichweisse Niederschlag wird gut gewaschen, und dann durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die filtrirte Flüssigkeit wird vom gelösten Schwefelwasserstoff durch Erwärmen befreit, wieder mit Bleiessig gefällt, der Niederschlag abermals mit Schwefelwasserstoff zerlegt und dieses Verfahren 5—6 Mal wiederholt, bis das niederfallende Bleisalz vollkommen weiss ist. Die erhaltene saure Flüssigkeit ist dann farblos, wird aber beim Verdunsten im Wasserbade immer dunkler, zuletzt braun und verbreitet einen Geruch nach Caramel. Die syrupdicke Flüssigkeit bringt man unter die Luftpumpe, wobei sie zu einer krystallinischen Masse gesteht, gebildet aus langen Nadeln, die von einem dicken Syrup durch-

tränkt sind. An die Luft gebracht verschwinden die Krystalle sehr bald. Die Analyse der freien Säure führte zu keinen übereinstimmenden Zahlen. Für das ursprünglich gefällte Bleisalz wurde die Zusammensetzung $C_8H_{13}Pb_5O_{11} = 2(C_4H_6Pb_2O_5) + PbHO$ gefunden, demnach wäre die Formel der freien Säure $C_4H_{8,5}O$, gebildet nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_4H_6\\H_4\end{matrix}\right\}O_4 + O_2 = \left.\begin{matrix}C_4H_4O\\H_4\end{matrix}\right\}O_4 + H_2O$$

Bei der obigen Reaction bildete sich keine Oxalsäure. — Die Salze der neuen Säure sind fast alle sehr löslich, mit Ausnahme des basischen *Blei*salzes. Das *Silber*salz ist ein weisser Niederschlag, der sich schon nach wenigen Minuten schwärzt. Das Silber wird dabei unter Spiegelbildung reducirt. — Die wässrige Lösung der Säure giebt mit *Kalkwasser* eine schwache Trübung, welche auf Zusatz eines Tropfens Essigsäure verschwindet. — *Kupfervitriol* erzeugt keinen Niederschlag. Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, zersetzt sich die Säure unter Abscheidung von Kohle.

Mässigt man die Einwirkung der *Salpetersäure* auf Erythrit, so bildet sich neben Oxalsäure ebenfalls die neue Säure[1].

---

## Ueber Absorption des Lichts bei farbigen Flüssigkeiten.

Von F. Melde.

(Pogg. Ann. 126, 264.)

Der Verf. untersucht Anilinblau, Fuchsin und Pikrinsäure in 90% Alkohol gelöst. Er unterscheidet a) für verschiedene Mengen des gelösten Farbstoffs und b) für verschiedene Dicken der durchstrahlten Schicht: 1) *die Art* der verschluckten Lichtsrahlen (roth oder blau u. s. w.), also allgemein die Stelle des Spectrums auf der Verschluckung des Lichts eintritt; und 2) *die Stärke* (Intensität) der Verschluckung des Lichts, die an allen oder verschiedenen Theilen des Lichtstrahls verschieden sein kann. Der Verf. untersucht, in Bezug auf die angeführten Eigenschaften, Lösungen der genannten Verbindungen, in welchen auf 0,05 Gr. der festen Verbindung $120^{cc}$ Alkohol kam und die Verdünnung mit 90% Alkohol herbeigeführt wurde.

Der Raum dieser Zeitschrift erlaubt es nicht die Abänderungen, die der Verf. für seine Untersuchungen an dem Spectralapparat anbringt, oder die Art der Bezeichnungsweise der beobachteten Werthe

1) Demnach wäre diese Säure identisch mit der von Lamparter (d. Zeitschr. 1, 435) entdeckten *Erythroglucinsäure*. Die Abweichungen im Verhalten beider Säuren liessen sich durch eine geringere Reinheit der Ersteren erklären. B.

mitzutheilen, wir müssen uns darauf beschränken, nur die wichtigsten Ergebnisse dieser ausführlichen Arbeit hier wiederzugeben.

Der Verf. unterscheidet zunächst:

Einseitig absorbirende Stoffe (1. und 2. Klasse): 1. Klasse. Die Stoffe, deren Lichtstreifen im Spectrum vom rothen zum violetten Ende abnehmen (rechts absorbirende), z. B. schwefelsaures Kupferoxydammoniak (?).

2. Kl. Die Stoffe mit der entgegengesetzten Eigenschaft (links absorbirende), z. B. chromsaures Kali, Pikrinsäure, dinitrophenylsaures Natron, Eisenchlorid, Safran und alle *trüben* Flüssigkeiten (?).

3. Kl. Die Stoffe, bei denen von einer (bei verschiedenen Stoffen verschiedenen) mittleren Stelle aus nach beiden Seiten hin die Absorption fortschreitet, z. B. Berlinerblau in Oxalsäure gelöst (vergl. Härlin, Pogg. Ann. 118, 76).

4. Kl. Die Stoffe, bei denen gleichzeitig oder nach einander an zwei getrennten Stellen Lichtstreifen sich bilden, die bei weiterer Verdünnung zwischen sich einen Absorptionsstreifen einschliessen, beziehungsweise gleichzeitig einen oder zwei Endabsorptionsstreifen liefern, z. B. Anilinblau, Fuchsin, ammoniak. Lösung von Kino, Fernambuk, Ratanhiawurzel, Eisenchlorid und Salicylsäure, Kobaltglas.

5. Kl. Die Stoffe, bei denen gleichzeitig oder nach einander bei grösser werdender Verdünnung an drei getrennten Stellen Lichtbanden (breitere Lichtstreifen) auftreten, die bei weiterer Verdünnung 2 Absorptionsstreifen zwischen sich lassen, z. B. ammoniakalische Carminlösung, wässrige Lösung des Bluts, alkoholischer Auszug der Alkannawurzel und des Sandelholzes.

6. Kl. Die Stoffe mit 3 Absorptionsstreifen, z. B. ammoniakalischer Alkannawurzelauszug, alkoholische Chlorophylllösung.

Der Verf. zieht folgende Schlüsse aus seinen Beobachtungen:

1) Zwei Stoffe, von denen der eine einen Streifen liefert, in nicht weiter Entfernung von dem Streifen des andern Stoffes, von denen der eine aber eine weit grössere Intensität besitzt, wie der andere, brauchen bei ihrer Mischung nicht zwei Streifen zu erzeugen, sondern es kann nur der eine Streifen, der der intensiveren Farbe entspricht, zum Vorschein kommen.

2) Verringert man den Einfluss des intensiveren Körpers in höherem Grade, so entsteht ein mittlerer Streifen.

3) Mischt man 2 Körper, deren Gränzen der Endlichtbanden an verschiedene Stellen fallen, so rückt diese Gränze an eine mittlere Stelle.

4) Mischt man 2 Körper (d. 4. Kl.), deren mittlere Lichtbanden an verschiedene Stellen fallen, so entsteht bei der Mischung eine Lichtbande an einer mittleren Stelle.

5) Zwei Stoffe der 4. Klasse mit einander gemischt, brauchen etwa nicht einen Stoff der fünften Klasse zu liefern.

6) Die Verschiebung der Streifen, sowohl der dunklen wie der hellen, kann ein Mittel abgeben, um die Procentgehalte der Körper

zu bestimmen, die man bei der Mischung anwenden müsste, um z. B. den Einfluss des einen Körpers dem des andern gleich zu machen.

7) Ein einseitig absorbirender Körper kann im Stande sein, Absorptionsstreifen zu verschieben, wie es bei Carmin und chromsaurem Kali und schwefelsaurem Kupferoxydammoniak (Pogg. Ann. 124, 91; diese Zeitschrift 1865, 185) angegeben worden ist, er thut es aber nicht stets, wie die Mischung von Anilinblau und Pikrinsäure beweist.

8) Bei der Mischung eines Stoffes der vierten Klasse mit einem einseitig absorbirenden Medium (rechts absorbirenden) entsteht wiederum ein Stoff der vierten Klasse. Die Mitte der mittleren Lichtbande verschiebt sich hierbei allmälich nach der Lichtseite des einseitig absorbirenden Mediums hin.

9) Aus der Mischung zweier Stoffe der beiden ersten Klassen (chromsaures Kali und schwefelsaures Kupferoxydammoniak) kann ein Stoff der dritten Klasse entstehen. Die Mitte der hierbei sich bildenden Lichtbanden rückt nach dem Ende hin, wo sich der absorbirende Einfluss des einen Stoffes vermindert.

Es wurden vom Verf. noch Beobachtungen über den Einfluss der Wärme auf die Lichtverschluckung von Lösungen des Carmin, Fuchsin, Anilinblau, chromsaurem Kali, Pikrinsäure, Eisenchlorid und dinitrophenylsaurem Natron gemacht. Bei den 3 ersten Stoffen zeigte sich in keiner Weise eine Aenderung der Absorption, selbst wenn man die Flüssigkeit bis zum Kochen erhitzt. Bei den 4 letzten Stoffen dagegen konnte deutlich wahrgenommen werden, wie die Absorption vom blauen nach dem rothen Ende hin fortschritt. Es scheinen also rechts einseitig absorbirende Medien die gemeinsame Eigenschaft zu besitzen, dass bei Erhöhung der Temperatur die rechte Grenze der Endlichtbande sich nach links zurückzieht. Ferner zeigten Versuche mit verschieden dicken Schichten von Anilinblau, Fuchsin und Pikrinsäure, und von verschiedenem Farbstoffgehalt, dass, wenn man von einer bestimmten Dicke einer Flüssigkeitsschicht und einer bestimmten Verdünnung ausgeht, es für die Absorptionserscheinungen gleichgiltig ist, ob man in einem bestimmten Verhältniss die Verdünnung vergrössert, oder in demselben Verhältniss bei unverändertem Farbstoffgehalt der Flüssigkeit die Dicke der Schicht verringert.

Marburg, 20. Juni 1865.

---

## Ueber die Einwirkung des Anilins auf Monobrom-Essigsäure.

Von C. Michaelson und E. Lippmann.

(Compt. rend. 61, 739.)

Anilin und Bromessigsäure wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur unter starker Wärmeentwicklung ein. Am besten löst man 2 Mol. Anilin in wasserfreiem Aether und fügt, unter gutem Abkühlen,

allmälig 1 Mol. Bromessigsäure hinzu. Nach dem Abdestilliren des Aethers bleibt eine wenig krystallinische, gelbe Masse zurück. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol liess sich daraus *bromwasserstoffsaures Anilin* $C_6H_7N.HBr$ in kleinen Prismen abscheiden. Krystallisirt man das Gemenge aus Wasser um, so scheidet sich zunächst *Phenylglycin* $N(C_2H_3O_2.C_6H_5.H)$ aus. Durch Abpressen und wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser wird es von allem Anilinsalz befreit. Die noch in der Mutterlauge befindliche kleine Menge Phenylglycin gewinnt man dadurch, dass man zunächst durch Silberoxyd alles bromwasserstoffsaure Anilin zerlegt. Durch Schwefelwasserstoff wird das gelöste Silberoxyd gefällt und die Flüssigkeit hierauf eingedampft. Die erhaltenen Krystalle werden noch einmal aus Wasser umkrystallisirt. Hierbei scheidet sich ein gelbes Oel ab, von welchem man die Lösung abgiesst.

Das *Phenylglycin* krystallisirt in kleinen, undeutlichen Krystallen. Es löst sich ziemlich leicht in Wasser, weniger in Aether. Es schmilzt bei 110°. Seine wässrige Lösung röthet Lackmus und löst die Oxyde des Bleis, Zinks und Silbers. Verdunstet man diese Lösungen, so erhält man amorphe, sehr wenig lösliche Verbindungen. Die Lösung des Silbersalzes scheidet schon in der Kälte Silber aus, erhitzt man die Lösung zum Kochen, so bedecken sich die Wände des Glases mit einem Silberspiegel. — Die Einwirkung des Anilins auf Bromessigsäure verläuft daher nach der Gleichung:

$$C_2H_3BrO_2 + 2N(C_6H_5).H_2 = N(C_2H_3O_2.C_6H_5.H) + N(C_6H_5.H_2).HBr$$

---

# Ueber die Wirkung des Essigsäure-Anhydrids auf die sogenannten Kohlenhydrate.

Von P. Schützenberger.

(Compt. rend. 61, 485.)

Die sogenannten Kohlenhydrate verbinden sich schon nach einigen Minuten mit dem Essigsäure-Anhydrid. Dieselben werden meist bei dem Siedepunkte des Anhydrids angegriffen und die Reaction schreitet dann von selbst unter lebhaftem Kochen weiter fort. Das Product der Einwirkung wird in Wasser gegossen, die hierbei unlöslich abgeschiedenen Verbindungen werden abfiltrirt, die löslichen gewinnt man durch Verdunsten des Filtrats im Vacuum über Kalk. So behandelt liefert:

*Stärke* zwei feste Verbindungen: eine unlösliche, löslich in Alkohol und Essigsäure, und eine lösliche, bitter schmeckende. Beide werden leicht durch Kali verseift und bilden, neben essigsaurem Kali, Dextrin. Die lösliche Verbindung enthält mehr Acetyl als die andere.

*Cellulose* wird erst bei 160° angegriffen. Sie löst sich im Essigsäure-Anhydrid, unter Bildung von Essigsäure, zu einem dicken Syrup. Die *essigsaure Cellulose* ist fest, amorph, weiss, unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Essigsäure. Sie wird durch Kali leicht zerlegt, unter Abscheidung von Cellulose.

*Rohrzucker*, *Glukose*, *Laktose*, *Mannit* und *Dulcit* liefern bei gleicher Behandlung lösliche, bitter schmeckende Verbindungen, die fest oder sehr zähe sind. Sie unterscheiden sich wahrscheinlich von Berthelot's flüssigen Verbindungen durch einen geringeren Gehalt an Säure.

Essigsäure-Anhydrid wirkt in gleichem Sinne auf einige Glukoside wie *Tannin, Salicin, Amygdalin* und auf *Farbstoffe* (z. B. Brasilin, Hämatin, Chrysorhemnin).

Die obigen Essigsäure-Verbindungen bilden beim Erhitzen mit Ammoniak leicht stickstoffhaltige, durch Tannin fällbare Körper, welche sich denen nähern, welche der Verf., sowie P. Thénard, früher (Jahresber. 1861, 910) aus den Kohlenhydraten dargestellt haben.

---

# Ueber die Nichtidentität des Chlortoluols mit dem Chlorbenzyl.

Von F. Beilstein.

(Göttinger Nachrichten 1865, 516.)

Vor einigen Jahren theilte Cannizzaro die Beobachtung mit, dass einfach gechlortes Toluol $C_7H_7Cl$ identisch sei mit der Chlorverbindung des Benzylalkohols $C_7H_7Cl$ *(Chlorbenzyl)*. In der That liess sich aus gechlortem Toluol leicht essigsaures Benzyl und daraus *Benzylalkohol* $C_7H_8O$ gewinnen. Ich hatte wiederholt Gelegenheit mich von der vollkommenen Richtigkeit der Angaben Cannizzaro's zu überzeugen. Als aber Herr P. Geitner vor einiger Zeit, behufs mehrerer Versuche, auf meine Veranlassung Chlortoluol darstellte, erhielt er ein Präparat, das erheblich niedriger siedete, als Cannizzaro es angiebt und ich es mehrfach bestätigt gefunden hatte. Dieses Chlortoluol war auch durch seine Indifferenz gegen Reagentien, von dem Chlortoluol Cannizzaro's verschieden. Durch ein eingehendes Studium fanden wir sehr bald, dass bei der Einwirkung des Chlors auf Toluol, je nach den Umständen zwei isomere, in ihren Eigenschaften total verschiedene Verbindungen $C_7H_7Cl$ gebildet werden. Die eine siedet bei 176° und besitzt alle von Cannizzaro für Chlortoluol angegebenen Eigenschaften. Das Chlor darin tritt bei doppelten Zersetzungen (mit essigsaurem Kalium, Cyan- oder Schwefelkalium) leicht aus. — Die andere Verbindung $C_7H_7Cl$ siedet schon bei 157—158°, ist sehr beständig und zeigt dieselbe Indifferenz gegen Reagentien, wie die gechlorten Derivate des Benzols oder Xylols (Hollemann). Da Toluol Methylbenzol ist, so ist diese Isomerie sehr

leicht zu erklären. Vertritt das Chlor den Wasserstoff im *Methyl*, so ist es in der Verbindung $C_7H_7Cl = C_6H_5(CH_2Cl)$ in einer eben solchen Stellung wie im Chlormethyl u. s. w., es tritt daher leicht bei doppelter Zersetzung aus. Man hat dann wiiklich *Chlorbenzyl*, das Chlorid des Benzylalkohols. Vertritt aber das Chlor den Wasserstoff im *Benzol*, so erhält man natürlich eine Verbindung, in welcher das Chlor mit derselben Kraft gebunden gehalten wird, wie im gechlorten Benzol. Es ist daher eine vollkommen neutrale Verbindung, die wir zum Unterschied vom Chlorbenzyl als *Chlortoluol* bezeichnen. Folgende Formeln versinnlichen in deutlicher Weise die Isomerie:

| $C_6H_5(CH_3)$ | $C_6H_5(CH_2Cl)$ | $C_6H_4Cl(CH_3)$ |
|---|---|---|
| Toluol. | Chlorbenzyl. | Chlortoluol. |

Leitet man Chlor in zum Sieden *erhitztes Toluol*, so bildet sich nur *Chlorbenzyl*[1]), wirkt aber Chlor auf *gut abgekühltes Toluol* ein, so entsteht *Chlortoluol*, meist gemengt mit etwas Chlorbenzyl. Da sich beim Behandeln des Toluols mit Chlor Ersteres immer erhitzt, so sieht man, hängt es ganz von der Menge des angewandten Toluols, von der Temperatur des Chlorstromes und dem rascheren oder langsameren Gange desselben ab, ob man Chlortoluol oder Chlorbenzyl erhält. Daraus erklären sich manche Abweichungen, die man im Verhalten des Chlortoluols früher beobachtet hat. Herrn Dammann ist bei Versuchen im hiesigen Laboratorium die Darstellung des Cyanbenzyls zuweilen gelungen, zuweilen auch nicht. Oft bildete sich viel, oft fast gar nichts von bei 176° siedendem Chlorbenzyl.

Das ausgezeichnete von Hugo Müller entdeckte Verfahren zur Darstellung des gechlorten Benzols, giebt auch beim Toluol ein bequemes und sicheres Mittel ab, das Chlortoluol rein darzustellen. Fügt man nämlich dem Toluol nur etwas Jod hinzu, so bildet sich selbst in der Siedehitze nur *Chlortoluol*.

Da sich nach den Versuchen des Herrn Dammann bei der Oxydation des *Nitrotoluols* mit Chromsäure *Nitrodracylsäure* bildet, so war zu erwarten, dass das *Chlortoluol* bei gleicher Behandlung *Chlordracylsäure* liefern müsste, vorausgesetzt, dass im Chlortoluol das Chlor an einer ähnlichen Stelle steht, wie im Nitrotoluol die Untersalpetersäure. Versuche, welche Herr P. Geitner darüber angestellt hat, beweisen, dass die Reaction wirklich im angedeuteten Sinne verläuft. Ganz anders verhält sich *Chlorbenzyl* beim Behandeln mit Chromsäure: es wird dadurch leicht in *Benzoesäure* verwandelt.

$$C_6H_4Cl(CH_3) + O_3 = C_6H_4Cl(CO.HO) + H_2O$$
$$C_6H_5(CH_2Cl) + O_2 = C_6H_5(CO.Cl) + H_2O = C_6H_5(CO.HO) + HCl$$

Chlortoluol und Chlorbenzyl werden demnach der Ausgangspunkt einer neuen Reihe isomerer Körper, deren allgemeine Eigenschaften sich a priori aus den obigen rationellen Formeln leicht entwickeln lassen.

---

1) So hat Cannizzaro operirt und daher ist ihm die Entdeckung des eigentlichen Chlortoluols entgangen. Bei seinen Versuchen konnte sich nur Chlorbenzyl bilden.

In wie weit der Versuch unsere Vermuthungen bestätigt, wollen wir später mittheilen. Es ist aber klar, dass die Folgerungen aus unserer Entdeckung nicht auf das Monochlortoluol beschränkt sein werden. Da zwei so total verschiedene Körper gebildet werden, je nach der Stellung, welche das Chlor im Toluol einnimmt, so ist vorauszusehen, dass es *drei verschiedene Dichlortoluole* $C_7H_6Cl_2$ geben muss, die nicht minder scharf in ihren Reactionen unterschieden sind, wie Chlorbenzyl und Chlortoluol. Die folgenden Formeln werden diese Isomerie erläutern:

| $C_6H_4Cl_2(CH_3)$ | $C_6H_4Cl(CH_2Cl)$ | $C_6H_5(CHCl_2)$ |
|---|---|---|
| Dichlortoluol. | Gechlortes Chlorbenzyl. | Bittermandelöl-Chlorid. |

Die Eigenschaften dieser Isomeren sind aus ihren Formeln leicht abzuleiten. Das *Dichlortoluol* wird ein vollkommen indifferenter Körper sein, entsprechend dem Dichlorbenzol oder Dichlorxylol. — Das *gechlorte Chlorbenzyl* wird bei der Einwirkung von Kaliumsalzen u. s. w. leicht *ein* Atom Chlor austauschen, während bei den entsprechenden Reactionen des *Bittermandelöl-Chlorides* (Chlorbenzol) sofort *beide* Chloratome austreten. Die Arbeiten von Cahours und C. Wicke zeigen dieses sehr deutlich. — Das eigentliche *Dichlortoluol* ist noch zu entdecken, was man bisher so nannte, bestand offenbar zum grösseren Theile aus *gechlortem Chlorbenzyl.* Es ist sehr bemerkenswerth, dass sich dieser Körper immer zu bilden scheint, man mag vom Chlortoluol oder Chlorbenzyl ausgehen. Beim Behandeln des sogenannten Dichlortoluols mit Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium erhielt ich sehr schöne Krystalle der Verbindung $C_6H_4Cl.(CH_2HS)$. Naquet erhielt bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf sogenanntes Dichlortolnol den Körper $C_6H_4Cl.(CH_2.C_2H_5.O)$. Beides sind offenbar Derivate eines *gechlorten Benzylalkohols,* den Repräsentanten einer neuen Reihe von Alkoholen in der aromatischen Reihe. — Lässt man daher nicht unter besonderen Vorsichtsmassregeln Chlor auf Tolnol einwirken, so wird man es immer mit einem Gemenge zu thun haben. Daraus erklären sich denn auch die Verschiedenheiten, die Naquet, Cahours und ich im Verhalten des Dichlortoluols beobachtet haben. — Wendet man obige Betrachtungen auf die höher gechlorten Derivate des Toluols an, so findet man, dass es immer *vier* Tetra-Pentachlortoluole u. s. w. geben muss. — Wir sind gegenwärtig mit der experimentellen Prüfung unserer Ansichten beschäftigt.

---

## Zur Kenntniss der Toluylsäure.

Von Dr. H. Yssel de Schepper.

(Nachr. von d. K. Gesellsch. d. Wiss. zu Göttingen, 1865, Nr. 16, 453).

Die interessante Bildungsweise der Toluylsäure durch Oxydation des *Xylols* mit verdünnter Salpetersäure (d. Zeitschr. 1, 212) hatte auch eine praktische Bedeutung.

Bisher ist die Toluylsäure nämlich nur aus dem *Cymol* des Rö-

misch-Kümmelöles nach einem langwierigen und umständlichen Verfahren gewonnen worden. Da Steinkohlentheeröl, und also Xylol in jeder Hinsicht billiger und zugänglicher ist als Römisch-Kümmelöl, so haben wir es uns zur Aufgabe gemacht nach einem Verfahren zu suchen, welches es gestattet, diese noch wenig untersuchte Homologe der Benzoesäure bequem und rasch darzustellen. Zwei Uebelstände boten sich uns hauptsächlich bei der Oxydation des Xylols dar, einmal das lästige Stossen der siedenden Flüssigkeit, das durch die gewöhnlichen Hilfsmittel nicht zu beseitigen war, und dann die Entfernung der stets gleichzeitig gebildeten Nitrosäure. Auf folgende Weise sind wir zu einem befriedigenden Resultate gelangt. Einen sehr geräumigen Kolben füllt man zur Hälfte mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. rohe Säure, 4 Vol. Wasser) an, und giesst darauf eine dünne Schicht Xylol. Man verbindet den Kolben mit einem sehr weiten Kühlrohr und erhitzt den Kolben auf einem weiten Sandbad nur so weit, dass die Flüssigkeit nicht zum vollen Sieden kommt. Nach 2 bis 3 Tagen wird der unangegriffene Kohlenwasserstoff abdestillirt und die ausgeschiedene Toluylsäure abfiltrirt. Man kann dann durch Zusatz von concentrirter Säure die verdünnte Salpetersäure wieder auf die gleiche Stärke bringen und die Operation von neuem beginnen. Zuletzt übersättigt man die verdünnte Salpetersäure mit Soda, dampft auf ein kleines Volumen ein und fällt mit Salzsäure. Alle rohe Toluylsäure wird dann getrocknet und destillirt. Die überdestillirte Säure kocht man, zur Entfernung aller Nitrosäure, mit Zinn und concentrirter Salzsäure, löst sie dann in Soda und fällt sie durch Säure heraus. Nach ein- oder zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man dann chemisch reine *Toluylsäure,* von 176—177° Schmelzpunkt. Dieser Schmelzpunkt weicht sehr erheblich von den Angaben Noad's und Cannizzaro's ab. Wir haben uns aber überzeugt, dass die Gegenwart kleiner Mengen von Nitrotoluylsäure den Schmelzpunkt der Toluylsäure sehr erheblich erniedrigt und nach dem bisherigen Verfahren war es kaum möglich eine chemisch-reine Säure darzustellen. — Die Darstellung der Toluylsäure gab Herrn Schepper Gelegenheit einige *toluylsaure Salze* zu untersuchen.

*Toluylsaures Kalium* $C_8H_7KO_2$ scheidet sich durch Vermischen einer concentrirten wässrigen Lösung mit absolutem Alkohol in mikroskopisch kleinen Nadeln aus. — Das über Schwefelsäure getrocknete Salz ist wasserfrei.

*Toluylsaures Calcium* $C_8H_7CaO_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$ glänzende, weisse Krystallnadeln, dem benzoesauren Calcium sehr ähnlich.

*Toluylsaures Magnesium* $C_8H_7MgO_2$ war wegen seiner bedeutenden Löslichkeit in Weingeist und Wasser nicht in deutlichen Krystallen zu erhalten.

*Essigsaures Blei* erzeugte in der Lösung des toluylsauren Calciums einen Niederschlag von *toluylsaurem Blei,* welcher sich beim Umkrystallisiren aus siedendem Wasser zu zersetzen schien. Ebenso verhielt sich eine Lösung von *toluylsaurem Zink.*

Die ebenfalls früher mitgetheilte Umwandlung der Toluylsäure in *Terephtalsäure* ergiebt sich aus der Constitution des Xylols (Dimethyl-Benzol) sehr einfach:

$$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases} \qquad C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CHO_2\end{cases} \qquad C_6H_4\begin{cases}CHO_2\\CHO_2\end{cases}$$

Xylol — Toluylsäure — Terephtalsäure.

Es erinnert diese Reaction ganz an die Beobachtung von Dessaignes, der zufolge *Buttersäure* bei der Oxydation mit Salpetersäure in *Bernsteinsäure* übergeht:

$$\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\begin{cases}CH_3\\CHO_2\end{cases} \qquad \begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\begin{cases}CHO_2\\CHO_2\end{cases}$$

Buttersäure — Bernsteinsäure.

Wahrscheinlich wird sich durch Anwendung von Chromsäure die Reaction in einfacher Weise ausführen lassen und es ist anzunehmen, dass die Homologen der Buttersäure ein gleiches Verhalten zeigen werden. Vielleicht werden sogar die Kohlenwasserstoffe des Petroleums sich bei geeigneter Behandlung so glatt oxydiren lassen, wie die Reihe des Benzols. Wir haben es uns zur Aufgabe gemacht, diese Vermuthung durch den Versuch zu prüfen. B.

---

## Zur Kenntniss des Xylols.

Von G. Deumelandt.

*Nitroxylol* $C_8H_9(NO_2)$. Zur Darstellung der Xylolderivate ist es im Allgemeinen nicht nöthig das Xylol vorher von der geringen Menge der es begleitenden Kohlenwasserstoffe zu befreien.[1]) Ich wandte ein constant bei 140° siedendes Xylol an. Die Nitrirung erfolgt sehr leicht, nur bildet sich stets eine ansehnliche Menge von Di- und Trinitroxylol. Die gebildeten Nitroverbindungen werden durch Schütteln mit Ammoniak von den beigemengten Säuren befreit und nach dem Waschen und Trocknen im Kohlensäurestrome bei einer 240° nicht übersteigenden Hitze abdestillirt. Unterlässt man diese Vorsichtsmassregel, so tritt gegen das Ende der Destillation eine Explosion ein. Das abdestillirte Nitroxylol kann durch wiederholtes Fractioniren leicht auf den constanten Siedepunkt 240° gebracht werden.[2])

1) Vergl. Werigo (d. Zeitsch. 1, 313).

2) Als ich das rohe *Nitroxylol* über freiem Feuer destillirte, trat gegen das Ende der Destillation starke Zersetzung und schliesslich Verpuffung ein. Das Destillat verhielt sich bei der Rectification ebenso und dies brachte mich auf die irrige Vermuthung, das Nitroxylol sei nicht ohne Zersetzung flüchtig. Die obigen Erscheinungen rühren aber nur vom beigemengten Di- und Trinitroxylol her. Destillirt man nur das unter 240° Flüchtige ab, so gelingt es leicht, fast unzersetzt siedendes reines Nitroxylol zu gewinnen. B.

*Xylidin.* Reducirt man Nitroxylol mit Zinn und Salzsäure, so erstarrt nach dem Erkalten das Ganze durch Bildung eines Doppelsalzes. Durch Umkrystallisiren in conc. HCl kann letzteres in grossen schuppigen Krystallen erhalten werden. Formel: $C_8H_{11}N.HCl + 2SnCl$. Wird das Doppelsalz mit HS zerlegt, so gewinnt man durch Abdampfen das leicht krystallisirende *salzsaure Xylidin* $C_8H_{11}N.HCl$. Es ist in kaltem Wasser nicht so leicht löslich, wie gewöhnlich die salzsauren Basen. — Das Doppelsalz mit *Platinchlorid* zersetzt sich sehr leicht.

Das freie *Xylidin* kann durch Destillation des salzsauren Salzes mit trockner Soda gewonnen werden. Besser reducirt man Nitroxylol nach dem Verfahren von Béchamp mit Eisenfeile und Essigsäure, und destillirt, nach dem Zusatz von überschüssiger Natronlauge, aus einem kupfernen Kessel das freie Xylidin ab. Es wird zur Reinigung an Salzsäure gebunden und aus dem reinen Salz durch Kali gefällt. Es ist eine farblose Flüssigkeit, die sich an der Luft bald bräunt, schwerer als Wasser ist und bei 214—216° siedet. Mit *Chlorkalk* giebt es keine Färbung. Formel: $C_8H_{11}N$.

*Salpetersaures Xylidin* krystallisirt in weissen, seideglänzenden Blättchen und ist in heissem Wasser leichter löslich als in kaltem. — *Schwefelsaures Xylidin* krystallisirt leicht. — Das *oxalsaure Xylidin* gleicht im Aeusseren dem salpetersauren Salz.

*Xylidinschwefelsäure* $C_8H_{11}NSO_3$. Erhitzt man schwefelsaures Xylidin mit Schwefelsäure, bis ein Theil der letzteren abraucht, und krystallisirt den Rückstand aus siedendem Wasser um, so erhält man Xylidinschwefelsäure. Aus einer verdünnten Lösung krystallisirt sie in Nadeln. Sie ist in Wasser sehr wenig löslich und kann daher aus ihren Salzen gefällt werden. Das *Barymsalz* $C_8H_{10}BaNSO_3$ bildet Warzen, die in Wasser leicht löslich sind.

---

## Ueber salpetersaures Eisen.

Von J. Ordway.

(Amer. Journ. of science and arts [2] 40, 316.)

Das würfelförmig krystallisirte Salz $Fe_2O_3.3NO_5 + 12HO$, dessen Bildung Wildenstein (Jahresb. 1862, 306) zuletzt zufällig beobachtet hat, lässt sich leicht darstellen, wenn man die Lösung so herstellt, dass sie das obige Salz gelöst in Salpetersäure von der Stärke $NO_5$ 3HO enthält. In einer solchen Salpetersäure ist nämlich dieses Salz bei niederer Temperatur nur sehr wenig löslich. Ist die Lösung wasserreicher, so mischen sich Krystalle des rhombischen Salzes $Fe_2O_3.3NO_5 + 18HO$ bei. Man erhitze daher letztere so lange bis sie 14 % ihres Gewichtes (6HO) verloren haben und füge dann ein

gleiches Volumen Salpetersäure ($NO_5 . 3HO$) hinzu. Oder man erhitzt 1 Aeq. des gewöhnlichen Salzes zum Schmelzen und setzt etwas mehr als 2 Aeq. $NO_5 . HO$ hinzu. Während des Krystallisirens muss die atmosphärische Feuchtigkeit möglichst abgehalten werden. Es ist dem Verf. nicht gelungen nach diesem Verfahren ein wasserärmeres Salz (z. B. $Fe_2O_3 . 3NO_5 + 2HO$, nach Scheurer-Kestner, Jahresb. 1862, 193) darzustellen:

Bekanntlich schmilzt das mit 12 HO krystallisirte salpetersaure Eisenoxyd bei einer niedrigeren Temperatur als das Salz mit 18 HO. Eine ähnliche Erscheinung bietet das Eisenchlorid. Das Salz $Fe_2Cl_3 + 6HO$ schmilzt, nach dem Verf., bei 31° und das Salz $Fe_2Cl_3 + 12HO$ bei 35,5°. — Durch Versetzen der Lösungen salpetersaurer Salze mit rauchender Salpetersäure lassen sich auch andere Salze krystallisirt erhalten, z. B. salpetersaures Chromoxyd und Beryllerde.

Um *salpetersaures Eisenoxydul* $FeO . NO_5 + 6HO$ darzustellen, löst man Schwefeleisen bei niederer Temperatur in Salpetersäure von geringerem spec. Gew. als 1,12. Obgleich das Salz sehr unbeständig ist, lässt sich eine ziemlich concentrirte Lösung desselben doch bei 60° verdunsten. Je concentrirter die Lösung wird und je mehr freie Säure sie enthält, bei desto niederer Temperatur muss sie concentrirt werden. Durch starkes Abkühlen befördert man dann die Krystallisation. In feuchtem Zustande lassen sich die Krystalle, in der Kälte, ohne Zersetzung aufbewahren, werden sie aber von aller Mutterlauge befreit, so gehen sie an der Luft rasch in rothes basisches Oxydsalz über. Bei 0° lösen sich die Krystalle in ihrem halben Gewicht Wasser, eine bei 15° gesättigte Lösung hatte das spec. Gew. = 1,48 und enthielt 71% an Krystallen. Die bei 25° gesättigte Lösung enthielt 75% Krystalle und hatte das spec. Gew. = 1,50°.

---

## Ueber die Bestandtheile der Seide.

Von Dr. Emil Cramer.

(Journ. f. pr. Ch. 96, 76.[1])

1. *Fibroin.* Zur Darstellung des Fibroins wurde ausser der Methode von Mulder (Pogg. Ann. 37,594 u. 40,253) und der von Städeler (Ann. d. Ch. u. Ph. 111, 12) noch ein dritter Weg eingeschlagen. Gelbe, bei 120° getrocknete Seide wurde im Papin'schen Digestor sechsmal nach einander, jedes Mal 2 - 3 Stunden lang bei 133° mit Wasser extrahirt. Der Rückstand hatte eine blassgelbe Farbe, zeigte einen prächtigen Glanz und knirschte beim Zusammen-

---

1) Vergl. auch Jahresber. 1864, 628. F.

drücken. Der Farbstoff konnte durch Digestion mit starkem Alkohol entzogen werden. Nach dieser Behandlung wurde durch Aether nur noch eine Spur einer fetthaltigen Materie aufgenommen. Es blieben 66 Proc. der angewandten Seide an Fibroin zurück. Bei der Analyse dieses Fibroins wurden Zahlen erhalten, welche mit denjenigen übereinstimmten, die bei der Analyse des nach Städeler's Verfahren dargestellten gefunden waren und die Formel $C_{15}H_{23}N_5O_6$ ergaben. — Nach Städeler's Versuchen gehört das Fibroin zu den Substanzen, welche bei der Zersetzung mit Schwefelsäure Leucin und Tyrosin liefern. Der Verf. hat den Versuch wiederholt und ausserdem auch Glycin als Zersetzungsproduct erhalten. Wie es scheint, bildet sich das Glycin aus dem Fibroin hauptsächlich erst bei längerem Kochen mit Schwefelsäure. Bei ungenügendem Kochen erhält man neben Tyrosin und sehr viel Leucin eine ansehnliche Menge eines süss schmeckenden Syrups, wird das Kochen genügend lange fortgesetzt, so verschwindet die syrupförmige Materie bis auf ein Minimum, und man erhält fast nur krystallinische Producte, von denen Leucin und Glycin den Hauptbestandtheil ausmachen. Beide bilden sich in etwa gleicher Menge und in etwa 5 Mal grösserer Menge als das Tyrosin.

2. *Seidenleim* (Sericin). Die Seide wurde etwa 3 Stunden lang mit Wasser gekocht, dann abgepresst, die klare Flüssigkeit mit Bleiessig gefällt und der ausgewaschene Niederschlag, in heissem Wasser suspendirt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Darauf wurde filtrirt und der Rückstand noch einige Male auf gleiche Weise behandelt. Das Filtrat war durch Schwefelblei gebräunt und da auch bei erneuerter Behandlung mit Schwefelwasserstoff kein abfiltrirbarer Niederschlag entstand, wurde die Flüssigkeit auf ein mässiges Volumen eingedampft und mit soviel Alkohol versetzt, dass ein bleibender Niederschlag entstand und die überstehende Flüssigkeit klar geworden war. Das farblose Filtrat wurde darauf mit mehr Alkohol versetzt, wodurch der Leim in dicken, weissen Flocken gefällt wurde. Durch Auskochen zuerst mit Alkohol und dann mit Aether wurde er gereinigt. Getrocknet und zerrieben bildet er ein farb-, geruch- und geschmackloses Pulver, das mit Wasser übergossen bedeutend aufquillt und sich leichter als gewöhnlicher Leim in heissem Wasser auflöst. Eine Lösung, die weniger als 1 Proc. enthält, gesteht beim Erkalten noch zu einer consistenten Gallerte, verliert aber diese Eigenschaft durch anhaltendes Kochen, sowie auf Zusatz von Essigsäure, Kali oder Natron. Gerbsäure erzeugt einen weissen dickflockigen Niederschlag, gelbes und rothes Blutlaugensalz bewirken in der mit Essigsäure versetzten Lösung keine Fällung, schwefelsaure Thonerde und die Salze der meisten schweren Metalle erzeugen Niederschläge, die zum Theil beim Erhitzen, sowie in einem Ueberschuss des Fällungsmittels löslich sind. Beim Erhitzen auf dem Platinblech hinterlässt der Seidenleim, unter Entwicklung des Geruchs von brennendem Horn, eine voluminöse Kohle. Die Analyse ergab die Formel $C_{15}H_{25}N_5O_8$. Der nahe Zusammenhang mit dem Fibroin

$$C_{15}H_{23}N_5O_6 + O + H_2O = C_{15}H_{25}N_5O_8$$

und die Thatsache, dass reines Fibroin, wenn es längere Zeit an der Luft gelegen hat, wiederum von Wasser und von Essigsäure angegriffen wird, lassen es wahrscheinlich erscheinen, dass das Fibroin durch Oxydation in Seidenleim übergehe,[1]) jedoch scheinen die abweichenden Zersetzungsproducte beider Körper beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure mit dieser Annahme nicht in Einklang gebracht werden zu können. Der Seidenleim liefert nämlich bei längerem Kochen mit verd. Schwefelsäure (1 Vol. Säure und 4 Vol. Wasser) kein Glycin, nur sehr geringe Mengen von Leucin, etwa 5 Proc. Tyrosin und ausserdem etwa 10 Proc. eines in Drüsen krystallisirenden Körpers, den der Verf. Serin nennt.

3. *Serin.* Zur Darstellung desselben kann eine rohe Seidenleimlösung benutzt werden. Die Seide wird zweckmässig, wie es in den Färbereien häufig zum Entschälen geschieht, im Sack gedämpft, bis die Oberfläche hinreichend erweicht ist, dann kurze Zeit in siedendes Wasser eingetragen, um genügend concentrirte Lösungen zu erhalten, mehrere Portionen Seide mit derselben Quantität Wasser behandelt und die Lösung soweit verdampft, dass sie 7—8 Proc. Leim enthält. Darauf wird sie mit $^1/_4$ ihres Volumens Schwefelsäure vermischt, am umgekehrten Kühler etwa 24 Stunden gekocht, mit Kalk übersättigt, filtrirt und während des Abdampfens von Zeit zu Zeit mit Schwefelsäure genau neutralisirt. Zuerst krystallisiren Tyrosin und Gyps aus, nach weiterem Verdampfen erscheinen die zu Drüsen verwachsenen Krystalle des Serins und zuletzt krystallisirt aus der syrupförmigen Mutterlauge etwas Leucin. Zur weitern Reinigung wird das Serin in der 40fachen Menge kalten Wassers gelöst, von etwas ungelöstem Tyrosin abfiltrirt, mit einigen Tropfen Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak der Kalk ausgefällt und das Filtrat zur Krystallisation verdunstet. Ist daß so gewonnene Serin noch nicht völlig farblos, so wird es nochmals in Wasser gelöst, mit einigen Tropfen Bleiessig versetzt, filtrirt und das mit Schwefelwasserstoff entbleite Filtrat verdunstet.

Das reine Serin bildet farblose, harte, spröde, ziemlich grosse, dem klinorhombischen System angehörende Krystalle, die gewöhnlich zu Drüsen oder Krusten verwachsen sind. Es löst sich bei 10° in 32, bei 20° in 24,2 Theilen Wasser, reichlicher in heissem, nicht in Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung schmeckt schwach süss und ist ohne Reaction auf Pflanzenfarben. Bei starkem Erhitzen zersetzt es sich unter Bräunung und Entwicklung des Geruchs nach verbrennendem Horn.

Die Analyse ergab die Formel $C_3H_7NO_3$. Es unterscheidet sich demnach vom Alanin nur durch den Mehrgehalt von $O$.

*Serinkupfer* $C_3H_6CuNO_3$. Beim Kochen der Serinlösung mit Kupferoxydhydrat oder geglühtem Kupferoxyd entsteht eine tiefblaue

1) Vergl. Bolley (diese Zeitschr. N. F. I, 319.) F.

Lösung, aus der beim Erkalten tief gefärbte dem Glycin- und Alaninkupfer ähnliche Krystalle anschiessen.

Beim Kochen mit Silberoxyd und mit kohlensaurem Baryt entstanden Verbindungen, die nicht in reinem Zustande erhalten werden konnten.

In verdünnten Mineralsäuren löst sich das Serin weit leichter als in Wasser. Aus der Lösung in conc. Salzsäure krystallisirt beim Verdunsten über Kalk und Schwefelsäure: *salzsaures Serin* $Ɵ_3H_7NΘ_3,HCl$ in concentrisch gruppirten, farblosen, glänzenden Nadeln, die in Wasser sehr leicht, in Weingeist wenig löslich sind. Die Lösung verliert beim Verdunsten im Wasserbade Salzsäure. Mit Platinchlorid scheint es sich nicht zu verbinden.

*Salpetersaures Serin* $Ɵ_3H_7NΘ_3,HNΘ_3$ wurde aus dem salzsauren Salz mit salpetersaurem Silber dargestellt. Beim Verdunsten der Lösung neben Schwefelsäure und Kalk krystallisirte es in sehr leicht löslichen, mikroskopischen Nadeln.

Das schwefelsaure Salz krystallisirt ebenfalls. Ein essigsaures Salz konnte nicht erhalten werden.

Das Serin ist offenbar ein dem Alanin nahe stehender Körper. Es enthält an der Stelle des zweiatomigen Radicals der Milchsäure das dreiatomige der Glycerinsäure

$$\left.\begin{matrix}H_2\\ Ɵ_3\overset{''}{H_4}Θ\\ H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\ Θ\\ \end{matrix} \qquad\qquad \left.\begin{matrix}H_2\\ Ɵ_3\overset{'''}{H_3}Θ\\ H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\ Θ_2\\ \end{matrix}$$

Alanin Serin

und es liefert beim Behandeln mit salpetriger Säure in der That Glycerinsäure. Eine wässrige Serinlösung wurde bei guter Abkühlung so lange mit salpetriger Säure behandelt, bis keine Gasentwicklung mehr stattfand, dann der freiwilligen Verdunstung überlassen und der syrupförmige Rückstand einige Male in Weingeist aufgenommen und zur Trockne verdampft. Die Glycerinsäure blieb als ein zäher Syrup zurück, der über Schwefelsäure nicht krystallisirte und an der Luft begierig Wasser anzog. Es wurde daraus das Kalksalz dargestellt und analysirt. Dasselbe krystallisirte in warzenförmigen Krystallaggregaten, die im Wasser leicht, im Weingeist nicht löslich waren und in wässriger Lösung mit Bleiessig einen weissen, in Essigsäure leicht löslichen Niederschlag gaben. Salpetersaures Silber bewirkte keine Fällung, beim Kochen schied sich metallisches Silber ab.

Das Serin wird sich wahrscheinlich durch Reduction in Alanin überführen lassen.

Auch zu dem Cystin scheint das Serin in nahem Verhältniss zu stehen:

$$\left.\begin{matrix}H_2\\ Ɵ_3\overset{'''}{H_3}Θ\\ H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\ Θ_2\\ \end{matrix} \qquad\qquad \left.\begin{matrix}H_2\\ Ɵ_3\overset{'''}{H_3}S\\ H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\ Θ_2\\ \end{matrix}$$

Serin Cystin.

## Bestimmung des Strychnins und Brucins.

Von Dragendorff.

(Pharm. Zeitschr. f. Russl. 4, 233.)

Die geraspelten Krähenaugen werden durch dreimaliges Auskochen mit dem 8 fachen Gewicht sehr verdünnter Schwefelsäure (1 Theil Schwefelsäure, 80 Theile Wasser) vollkommen erschöpft. Die Auszüge werden mit Magnesia neutralisirt, im Wasserbade bis zur dünnen Syrupconsistenz verdunstet, und der Rückstand sogleich mit 2,4 Vol. Alkohol von 90—92 % zum Sieden erhitzt. Das Unlösliche wird nochmals mit Alkohol von 65 % ausgekocht, von den Auszügen der Alkohol bis auf $^1/_3$ abdestillirt und der Rückstand mit verd. *reiner* (salpetersäurefreier) Schwefelsäure (1 : 20) angesäuert. Durch Schütteln mit Benzin entfernt man zunächst fremde Bestandtheile,[1]) neutralisirt dann die vom Benzin befreite Flüssigkeit mit Magnesia, in möglichst geringem Ueberschuss, und zieht nun durch wiederholtes Schütteln mit Benzin alle Alkaloide aus. Die Benzinlösung wird in einem gewogenen Retörtchen verdunstet und der Rückstand gewogen.

Die obige Methode gründet sich auf der Unlöslichkeit des schwefelsauren Strychnins in Benzin und der Löslichkeit des Strychnins in Benzin.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 100 | Theile | Benzin | lösen | 0,607 | kryst. Strychnin[2]) |
| 100 | „ | Amylalkohol | „ | 0,55 | „ „ |
| 100 | „ | Aether | „ | 0,08 | „ „ |
| 100 | „ | Alkohol (95 %) | „ | 0,936 | „ „ |

Nach diesem Verfahren wurde der Strychningehalt (+ Brucin) der Krähenaugen im Mittel zu 2,351 % gefunden. *Brucin* ist in Benzin viel leichter löslich als Strychnin. Es bildet leicht übersättigte Lösungen und scheidet sich beim Verdunsten derselben erst dann amorph aus, wenn bereits alles Strychnin auskrystallisirte. Die Trennung des Brucins vom Strychnin gelingt auch annährend durch Fällen der schwefelsauren Salze mit Ammoniak, oder durch Darstellen der oxalsauren Salze. Eine indirecte Bestimmung des Brucins neben Strychnin, durch Fällen des gewogenen Gemenges beider Alkaloide mit Kaliumquecksilberjodid (Vergl. Mayer, Jahresb. 1863, 703) gelang dem Verf. nicht, obgleich die Bestimmungen, mit jedem Alkaloid für sich, recht befriedigend ausfielen.

---

1) Namentlich einen riechenden, dem ätherischen Hopfenöl ähnlichen Stoff. Derselbe ist in Wasser, namentlich säurehaltigem, sehr leicht löslich und verharzt mit der Zeit.

2) Frisch gefälltes, amorphes Strychnin ist weit leichter löslich.

## Ueber die Darstellung des pyrophosphorsauren Eisenoxyd-Natrons.

Von W. H. Milck.

(Pharm. Zeitschr. f. Russl. 4, 54.)

Man vermischt die Lösung von 6 Thl. pyrophosphorsaurem Natron in 120 Thl. Wasser mit einem Gemisch von 13 Thl. einer Eisenchloridlösung vom spec. Gew. 1,44 und 78 Thl. Wasser. Der Niederschlag wird bis zur Entfernung alles Kochsalzes gewaschen und dann in die Lösung von 4 Thl. $2NaO.PO_5$ in 36 Thl. heissem Wasser eingetragen. Nach vollendeter Lösung wird die Flüssigkeit bei etwa 70° bis zur Bildung eines Häutchens eingedampft und dann auf flachen Tellern bei gewöhnlicher Temperatur eingetrocknet. Man kann auch die concentrirte Lösung mit dem vierfachen Volumen Weingeist von 95% fällen. Man erhält dann einen gallertartigen, käsigen, durchscheinenden Niederschlag.

Das pyrophosphorsaure Eisenoxyd-Natron bildet harte, gelbliche, klare Flittern. Der Wassergehalt des lufttrockenen Salzes entsprach der Formel: $2(2NaO.PO_5) + (2Fe_2O_3.3PO_5) + 20HO$. Die Lösung des Salzes reagirt schwach, aber deutlich sauer. *Kochsalz* fällt daraus das Salz als solches. Verdunstet man die Lösung des Salzes mit Kochsalz bei gelinder Wärme, so zersetzt es sich und wird theilweise unlöslich. — *Säuren* fällen weisses pyrophosphorsaures Eisenoxyd. *Gelbes* und *rothes Blutlaugensalz* sind ohne Wirkung. *Rhodankalium* erzeugt einen anfangs sich lösenden, weissen, gallertartigen Niederschlag. *Ammoniak* röthet die Lösung des Salzes, selbst bei grosser Verdünnung, noch deutlich. Durch Verdunsten bei gelinder Wärme oder Fällen mit Weingeist, lässt sich das rothe, leicht lösliche Ammoniak-Tripelsalz darstellen. Das Verhalten des Salzes gegen HS und $NH_4S$ fand der Verf. mit den Angaben von Persoz (Ann. Ch. Pharm. 65, 163) übereinstimmend.

---

## Kleine Mittheilungen.

**Bildung von salpetriger Säure aus Ammoniak.** Von F. Wöhler. Ammoniak wird bekanntlich durch übermangansaures Kali unter Entwicklung von Stickgas zersetzt. Filtrirt man die entfärbte Flüssigkeit von dem gefällten Mangansuperoxydhydrat ab und verdunstet, so erhält man ein Gemenge von kohlensaurem und salpetrigsaurem Kali, aus dem Säuren reichlich rothe Dämpfe entwickeln. (Ann. d. Ch. u. Ph. 136, 256.)

---

**Zur Kenntniss der Melilotsäure.** Vorläufige Mittheilung. Von Prof. Zwenger. Die Melilotsäure lässt sich ausserordentlich leicht durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine wässrige Cumarinlösung künstlich darstellen. (Ann. d. Ch. u. Ph. 136, 256.)

---

**Ueber die Einwirkung des Natriumamalgams auf Cumarin und Helicin.** Von Th. Swarts. *Cumarin* wird bei Gegenwart von Wasser vom Natriumamalgam zersetzt. Es bildet sich hierbei namentlich *Salicylsäure*, welche bekanntlich sonst erst beim Schmelzen des Cumarins mit Kalihydrat entsteht. Beim Behandeln des *Helicins* mit Natriumamalgam geht ersteres unter Aufnahme von H in *Helicoidin* über.[1]

(L'Institut, Nr. 1658, 325.)

---

**Kleinere chemische Mittheilungen.** Von C. Weltzien. 1. Wird eine Lösung von Calciumcarbonat in kohlensäurehaltigem Wasser sehr lange gekocht, so bleibt nach A. W. Hofmann ein Theil (0,034 Grm. im Liter) gelöst. Bei Versuchen von Cruse wurden mit dieser Angabe sehr übereinstimmende Werthe (0,036 Grm. im Liter) gefunden. Die gekochte und vom Niederschlage abfiltrirte Lösung wurde durch Kalkwasser nicht getrübt. Die Lösung beruht deshalb auf einer Löslichkeit des neutralen Carbonats in Wasser und nicht darauf, dass eine kleine Menge des sauren Carbonats sich der Zersetzung entzieht.

2. Bei der Einwirkung von Kalium oder Natrium, oder zweckmässiger der Amalgame dieser Metalle auf eine Lösung des rothen Blutlaugensalzes geht dieses in gelbes über

$$K_6 \overset{VI}{Fe} Cy_{12} + K_2 = 2 K_4 \overset{''}{Fe} Cy_6$$

3. Beim Erhitzen von Methyl- oder Aethylalkohol mit Ammoniak auf 300° entsteht kein Methyl- oder Aethylamin. Ebenso wenig geschieht dies bei der Einwirkung von Phosphorsäure-Anhydrid auf eine conc. Lösung von Ammoniak in Methyl- oder Aethylalkohol. Der Verf. versuchte nun die Darstellung eines Ammoniumalkoholats durch Einwirkung von Chlor- oder Jodammonium auf die Natriumalkoholate. Die Einwirkung ging sehr ruhig vor sich, aber schon bei gewöhnlicher Temperatur entwickelte sich Ammoniak. Die Flüssigkeit wurde zum Theil mit einer alkoholischen Lösung von Chlorwasserstoffsäure versetzt (wobei sich viel Salmiak abschied) oder Phosphorsäureanhydrid hinzugefügt und darauf mit Kalihydrat oder Aetzkalk destillirt. Aber auch auf diese Weise wurde nicht die geringste Menge eines substituirten Ammoniaks erhalten. Demnach scheinen die Ammoniumalkoholate gar nicht zu bestehen. Aus der mit Phosphorsäureanhydrid behandelten Masse wurden übrigens Krystalle von Methyl- und Aethylammonium-Pyrophosphat erhalten.

4. Phosphorkupfer $P_2Cu_3$ wirkt auf Jodmethyl, Jodäthyl und Cyanäthyl nicht ein. (Ann. d. Ch. u. Ph. 136, 165.)

---

**Löthrohr-Reactionen.** Von E. J. Chapmann. 1. *Nachweis sehr geringer Mengen Kupfer in Eisenkiesen und anderen Mineralien.* Häufig folgen auf Eisenkieslager in grösserer Tiefe Kupferkieslager. In diesen Fällen enthält der Eisenkies regelmässig kleine Mengen Kupfer. Um letzteres darin nachzuweisen, röstet man eine fein pulverisirte Probe des Minerals auf Kohle oder besser auf einem Porzellanscherben und schmelzt den Rückstand mit Phosphorsalz am Platindraht zusammen. Man fügt dann zur Perle in 2 bis 3 Malen saures schwefelsaures Kali hinzu, bis sie damit gesättigt ist. Die Perle wird dann in eine Porzellanschale geworfen, in siedendem Wasser gelöst und die filtrirte Flüssigkeit mit Blutlaugensalz auf Kupfer geprüft.

2. *Nachweis des Antimons.* Hat man beim Erhitzen einer Probe im offenen Glasrohr ein Sublimat erhalten, das auf Antimon zu prüfen ist, so

---

1) Lisenko hat hierbei (Zeitschr. f. Ch. u. Pharm. 1864, 577), offenbar durch eine weitere Reduction, *Salicin* erhalten. B.

schneidet man das betreffende Röhrenstück ab und stellt es in ein Reagenzglas, das mit Weinsäurelösung gefüllt ist. Man schmilzt dann saures schwefelsaures Kali, für sich oder mit etwas Soda und Borax gemengt, vor dem Löthrohr im Reductionsfeuer auf Kohle. Der gebildete Hepar wird in eine Porzellanschale gebracht und mit der weinsauren Lösung des Sublimats übergossen. Bei Gegenwart von Sb bildet sich das bekannte orangerothe $SbS_3$. — Bei der Darstellung des Sublimats ist darauf zu achten, dass das Antimon nicht durch einen zu raschen Luftzug in $SbO_3$ verwandelt wird.
(Aus: Contributions to Blowpipe-Analysis. Toronto. 1865, 13 u. 15.)

---

**Ueber die quantitative Bestimmung des Amygdalins in den bitteren Mandeln.** Von Dr. Rieckher. Der Verfasser hat sich durch besondere quantitative Bestimmungen überzeugt, dass Amygdalin beim Kochen mit Kali oder Baryt *allen* Stickstoff als Ammoniak ausgiebt. Er empfiehlt daher die zwischen erwärmten Platten gut ausgepressten bitteren Mandeln in siedendes Wasser einzutragen, einige Minuten zu kochen und die colirte Flüssigkeit mit Essigsäure oder wenig verdünnter Schwefelsäure zu versetzen. Man filtrirt, nach dem Absetzen des voluminösen Niederschlags, die Flüssigkeit ab, wäscht den Niederschlag aus und kocht das Filtrat mit Barythydrat. Das entwickelte Ammoniak wird in HCl aufgefangen und in bekannter Weise bestimmt. (N. Jahrb. f. Pharm. 24, 65.)

---

**Ueber das Zirkonium.** Von Phipson. Nachdem sich der Verfasser überzeugt hatte, dass das Magnesium in geschlossenen Gefässen bis zum Schmelzen erhitzt, Kieselsäure, Borsäure und Kohlensäure reducirt, versuchte er die Darstellung des Zirkoniums auf dieselbe Weise. Er fand, dass schmelzendes Magnesium die Zirkonerde ebenso leicht reducirt, wie Kieselsäure oder Borsäure. Man erhält hierbei das Zirkonium als ein schwarzes, sammetartiges Pulver. — *Titansäure* lässt sich ebenso reduciren. — Während Silicium und *Titan* Wasserstoffverbindungen liefern, bilden *Bor* und *Zirkonium* keine solche Verbindungen. (Compt. rend. 61, 745.)

---

**Ueber Phosphorkupfer.** Von F. A. Abel. *Halb-Phosphorkupfer* $Cu_2P$ hat der Verf. nach dem Verfahren von Rose (Gmelin 3, 391), durch Glühen von phosphorsaurem Kupfer im Wasserstoffstrome, nicht darstellen können. Stets bildete sich nur $Cu_6P$. Es ist dieses leicht erklärlich, da, wie der Verf. gefunden hat, Halb-Phosphorkupfer durch Glühen im hessischen Tiegel, oder im Wasserstoffstrome, stets in $Cu_6P$ übergeht. Im letzteren Fall entweicht Phosphorwasserstoffgas, welches in Blei-, Kupfer-, Silber- und Wismuthlösungen braune oder schwarze Niederschläge erzeugt.[1])

Beim Ueberleiten von Phosphordampf über glühende Kupferspäne bildete sich eine krystallinische, stahlgraue, spröde Masse, welche 12,2 % P enthielt. Für sich in einer Glasröhre erhitzt, verlor dieselbe nichts an Gewicht. — Bei einem zweiten Versuche wurde eine Verbindung mit 13,8 % P erhalten. — Wurde Kupfer im Tiegel zum Schmelzen erhitzt und dann Phosphor hinzugegeben, so konnte auch kein Phosphorkupfer mit über 12 % P dargestellt werden.[2]) — Die Gegenwart von selbst nur 0,5 % P erhöht die Schmelzbarkeit und ebenso die Zähigkeit des Kupfers.

(Journ. of the chem. soc. [2] 3, 249.)

1) Leitet man Wasserstoff über siedenden Phosphor, so wird es entzündlich und schwärzt Blei- und Silberlösungen.

2) Nach Schrötter (Jahresb. 1849, 247) und Hooslef (Jahresb. 1856, 285) bildet sich unter diesen Umständen $Cu_4P$ mit 20 % P. B.

---

**Ueber die Fleitmann'sche Darstellung des Sauerstoffs.** Von H. Reinsch. Die Angaben Fleitmann's (d. Zeitsch. N. F. I, 511) haben den Verf. veranlasst, einige Versuche zur bequemen Darstellung des Sauerstoffs anzustellen. Er empfiehlt den Chlorkalk mit etwas Wasser in einer Porzellanschale zu einem Brei anzurühren, bis alle Knöllchen entfernt sind. Der Brei wird hierauf mit mehr Wasser durchgeschüttelt und nach dem Absetzen die klare Lösung abgegossen. Letztere erwärmt man auf 30—40° und setzt ein erbsengrosses Stück Cobaltchlorid hinzu. Erhitzt man stärker, so steigt die Flüssigkeit zuweilen über. Ist aller Chlorkalk verbraucht, so giesst man das nun gebildete Chlorcalcium vom sich leicht absetzenden Kobalthyperoxyd ab und füllt nun Chlorkalklösung ein. — Entgegen den Beobachtungen Fleitmann's soll sich das *Nickelsuperoxyd* genau so verhalten, wie das Kobaltsuperoxyd. — Bei *Kupfer*salzen muss man stärker erhitzen, auch wird nie soviel Sauerstoff dabei erhalten, wie aus Kobalt- oder Nickelsuperoxyd. *Sublimat* und *Chlorzink* entwickeln mit Chlorkalk keinen Sauerstoff.

Beim Behandeln einer warmen gesättigten Chlorkalklösung mit *Manganchlorid* wurden selbst beim Kochen nur Spuren O entwickelt, die Flüssigkeit färbte sich aber prachtvoll dunkelviolett. *Eisenchlorid* entwickelt bei gleicher Behandlung wenig O, ein Gehalt an Mangan macht sich dabei durch eine violette Farbe bemerkbar. Chlorkalklösung ist daher ein gutes Mittel um im Eisenoxyd Mangan zu entdecken. — Chlorkalklösung, mit wenig *salpetersaurem Silber* versetzt, entwickelt nur Spuren von Sauerstoff.

(N. Jahrb. f. Pharm. 24, 94.)

---

**Ueber die Bestandtheile der atmosphärischen Luft.** Von H. Reinsch. Sorgfältig gereinigte Leinwand wurde auf Stangen dachartig aufgespannt. Die Oberfläche jedes Leinwandstückes betrug 18 Quad.-Fuss. Ueber das eine Dach liess man 14 Tage lang sehr verd. HCl, über das andere ebenso lange 1% Natronlösung rieseln. Nach dieser Zeit wurde die Flüssigkeit eingedampft und analysirt. Die salzsaure Flüssigkeit wurde aus einer Retorte destillirt. Hierbei ging eine prachtvoll violett gefärbte Flüssigkeit über (eine Anilinverbindung?), dann Salmiak und zuletzt traten viel brenzliche Producte auf, herrührend von der ansehnlichen Menge *organischer Substanzen*, welche die Salzsäure absorbirt hatte. Der Rückstand wurde völlig verkohlt und die Asche untersucht. Sie enthielt Spuren durch HS fällbarer Metalle (Pb, Sn oder Cu?). Im wässrigen Auszug der Asche war wesentlich *Na*, deutliche Spuren von Ca und K und zweifelhafte Spuren von Mg enthalten. Der salzsaure Auszug der Asche enthielt Ca, Fe, Mn, Al, und Spuren von Schwefelsäure. Unlöslich blieb noch *Kieselerde* zurück. In der verdünnten Natronlauge war viel Cl, $CO_2$ und eine deutliche Menge $PO_5$, und $SO_3$ enthalten, daneben Spuren von Ca, viel organische Substanz mit Fe, Mn und $SiO_2$. (N. Jahrb. f. Pharm. 24, 193).

---

**Ueber den weissen Phosphor.** Von E. Baudrimont. Bekanntlich bedeckt sich der Phosphor beim Aufbewahren unter Wasser und im Lichte mit einer undurchsichtigen Schicht von *weissem* Phosphor. Der Verf. findet,[1] dass sich der weisse Phosphor nur unter Mithülfe der *Luft* bildet. Bewahrt man Phosphor in luftdichten Gefässen und unter luftfreiem Wasser auf, so bildet sich *kein* weisser Phosphor. — Der weisse Phosphor hat denselben Schmelzpunkt wie der durchsichtige, zeigt überhaupt dieselben Löslichkeiten und Reactionen wie dieser. Unter dem Mikroskop erscheint der weisse Phosphor vollkommen amorph. — Der weisse Phosphor entsteht, indem der Phosphor im Licht durch den oxydirenden Einfluss der Luft

---

1) Wie Cagniard-Latour (Berz. Jahresb. 15, 89). Im Gmelin (1, 559) ist diese Beobachtung nicht angeführt. B.

angefressen wird. Das über dem Phosphor stehende Wasser reagirt bekanntlich sauer. Sobald alle im Wasser befindliche Luft verbraucht worden ist, hört die Bildung des weissen Phosphors auf. (Compt. rend. 61, 857.)

---

## Besprechungen.

**Die Physik für den Schulunterricht bearbeitet.** Von Albert Trappe, Professor und Prorector an der Realschule am Zwinger zu Breslau. Verlag von Ferdinand Hirt in Breslau.

Das schon in 3. Auflage erschienene Buch hat nach dem Verf. den Zweck, den Lehrer eines Gymnasiums oder einer Realschule als Leitfaden zum Vortrag, dem Schüler als Hülfsmittel zur Wiederholung des in der Schule Gehörten und Verstandenen zu dienen. Wir können dem Verfasser die Anerkennung nicht versagen, dass er diese seine Aufgabe nach unserer Auffassung im Ganzen gut gelöst hat. Die in das Bereich der Physik gehörenden Naturerscheinungen sind klar und einfach beschrieben, die Naturgesetze kurz aber scharf und verständlich entwickelt, und durch Beispiele, die grösstentheils dem gewöhnlichen Leben entnommen sind, ist dafür gesorgt den Schüler an Nachdenken über alles Beobachtete zu gewöhnen. Das was der Verfasser für den Gebrauch des Buches voraussetzt, ist ein seinen Stoff beherrschender Lehrer und ein strebsamer Schüler. An den Gymnasien wird die erstere Voraussetzung wohl selten zutreffen, da die übergrosse Vorliebe für den philologischen Unterricht es leider den Regierungen nicht gestattet, vollkommen naturwissenschaftlich gebildete Gymnasiallehrer anzustellen. Der fast immer als Nebensache betrachtete Unterricht in der Physik wird im besten Falle dem Lehrer der Mathematik, oft sogar einem Philologen überlassen. Für diese ist das Buch unbrauchbar. Wir halten das aber für keinen Fehler des Buches, sondern für einen Mangel unseres Unterrichtswesens. Von diesem Gesichtspunkte ausgehend bedauern wir auch, dass der Verf. es versucht hat die chemischen Erscheinungen für den Gebrauch auf Gymnasien in 21 Seiten anhänglich zu behandeln. Das, was in diesem Anhang Chemisches geboten wird und geboten werden kann, ist so wenig, dass es nur dazu dienen muss, den Schülern einen falschen Begriff zu geben von dem, worum es sich eigentlich in der Chemie handelt Wir wünschen sehnlichst das Weglassen dieses Anhangs für eine folgende Auflage, die wir dem sonst trefflichen Buche zu erleben wünschen. Für diese wollen wir dem Verf. noch einige kleine Abänderungen empfehlen. So missfällt uns S. 1, dass er die Atome und die Grenze der *Theilbarkeit* des Stoffs als etwas Thatsächliches und nicht als *Annahme* hinstellt. S. 2 ist Fett unter den Körpern aufgeführt, die in allen 3 Aggregatzuständen vorkommen. Der Behandlung des die Ruhe und Bewegung der Körper umfassenden ersten Abschnitts hätten wir es gewünscht, dass vom Experiment z. B. dem Fall ausgegangen, daraus die besonderen Fallgesetze hergeleitet und, von diesem auf das Allgemeine übergehend, das übrige zu diesem Abschnitt Gehörige entwickelt worden wäre. S. 14 scheint uns eine Erklärung zu fehlen, welche zeigt, dass Masse und Gewicht einander proportional. S. 115 ist die Beschreibung und Zeichnung der Syrene ziemlich schwer verständlich, überhaupt lassen die Beschreibungen und Zeichnungen der Apparate Manches zu wünschen übrig, doch schlagen wir diesen Fehler nicht zu hoch an, da der Lehrer die Apparate doch zeigen und erläutern muss, wenn die Kenntniss derselben für den Schüler fruchtbringend sein soll. Preis (25 Sgr.) und sonstige Ausstattung tragen dazu bei, das Buch den Schulen zur Anschaffung zu empfehlen.

Göttingen, 10. Dec. 1865. Dr. L. Aronstein.

---

# Untersuchungen über die Abietinsäure.

Von Dr. Rich. L. Maly.

(J. pr. Chem. 96, 145.)

*Abietinsäure-Aethyläther.* Abgepresstes, von Alkohol noch feuchtes abietinsaures Silber wurde zu einer ätherischen Lösung von Jodäthyl gesetzt. Die ersten Partien des Silbersalzes lösten sich in dem Aether auf, nach wenigen Minuten aber schied sich unter Erwärmung Jodsilber ab. Die nach 24 Stunden filtrirte goldgelbe Lösung hinterliess beim Verdunsten eine gelbliche sehr klare Substanz, die bei 100° dickflüssig wie Kartoffelsyrup war und einen angenehmen harzig ätherischen Geruch besass, bei gewöhnlicher Temperatur aber nur noch eben den Eindruck des Fingernagels annahm. Diese Substanz war in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer, in Aether und Aetheralkohol leicht löslich. Sie wurde gereinigt durch Lösen in Aetheralkohol, Ausfällen mit Wasser, Wiederauflösen in Aether und Verdunsten. Die Analyse ergab die Formel $C_{44}H_{62}(C_2H_5)_2O_5 + \frac{1}{2}H_2O$. Bei der Destillation zerfällt der Aether in einen kohlenstoffreicheren Körper und Wasser, ohne einen wesentlichen kohligen Rückstand zu lassen.

*Abietinsäure-Glycerin.* Glycerin und Abietinsäure vereinigen sich beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 200° nicht, vermischt man aber eine conc. alkoholische Abietinsäurelösung mit Glycerin, so erhält man eine klare Flüssigkeit, die nach etwa 14 Tagen in einem kalten Raume kleine zu Krystallen erstarrende Tröpfchen abzusetzen beginnt. Werden diese nach einiger Zeit abfiltrirt und mit kaltem Wasser gewaschen, so erhält man eine schneeweisse, in Alkohol und Aether lösliche aber daraus nicht umkrystallisirbare Krystallmasse. Schmelzpunkt 125. Die Analyse ergab die Formel $C_{53}H_{75}O_8$. Der Verf. glaubt, dass die Abietinsäure, als vieratomige Säure $\left.\begin{matrix}\overset{\text{IV}}{C_{44}H_{60}O} \\ H_2H_2\end{matrix}\right\} O_4$ betrachtet, wegen ihrer höheren Atomigkeit zuerst 3 Mol. Glycerin unter Elimination von 2 Mol. $H_2O$ zu Triglycerinalkohol $\left.\begin{matrix}(C_3H_5)_3 \\ H_5\end{matrix}\right\} O_7$ vereinige und mit diesem den Aether $\left.\begin{matrix}(C_3H_5)_3 \\ C_{44}H_{60}O, H\end{matrix}\right\} O_7 = C_{53}H_{75}O_8$ bilde.

*Einwirkung von Kalihydrat auf Abietinsäure.* Wird Abietinsäure mit Kalihydrat geschmolzen und die Masse nachher mit Wasser behandelt, so bleibt ein braunes Pulver zurück, welches ein in Wasser lösliches, in Kalilauge aber unlösliches Kalisalz ist. Die alkalische Lösung gab mit Schwefelsäure übersättigt nur wenig Harzflocken und lieferte bei der Destillation eine saure Flüssigkeit, die Propionsäure enthielt. Protokatechusäure oder ein ähnlicher Körper entstand beim Schmelzen mit Kalihydrat nicht.

*Hydrabietinsäure.* Eine warme alkoholische Lösung von Abietinsäure wurde mit Natriumamalgam in kleinen Portionen versetzt. Nach Beendigung der Einwirkung schieden sich in der Kälte lange seidenglänzende Nadeln eines Natriumsalzes ab, die abfiltrirt und mit kaltem Alkohol gewaschen wurden. Durch Fällen mit Bleizucker wurde daraus ein Bleisalz dargestellt und dieses, nach dem Abpressen, unter Alkohol mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Beim freiwilligen Verdunsten des Filtrats vom Schwefelblei blieben weisse fettglänzende Blättchen von der Zusammensetzung $C_{44}H_{68}O_5$. Die Abietinsäure war demnach durch directe Aufnahme von $2H_2$ in Hydrabietinsäure übergegangen. Diese Säure ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich, sie beginnt bei 140—145° zu schmelzen, ist aber erst bei 160° flüssig.[1]) Sie ist wie die Abietinsäure zweibasisch.

*Hydrabietinsaures Natrium.* Die oben erwähnten seidenglänzenden Nadeln verwittern sehr rasch und verlieren ihren Glanz. Sie sind in Wasser und Alkohol leicht löslich. Das lufttrockne Salz hat die Zusammensetzung $C_{44}H_{66}Na_2O_5 + 3H_2O$.

Das *Silbersalz* ist ein weisser, amorpher, in Wasser und Alkohol kaum löslicher, beim Reiben electrisch werdender Niederschlag. Das *Calciumsalz* und das *Bleisalz* sind flockige Niederschläge, ersteres ist in Alkohol ziemlich löslich und wird durch Wasser aus dieser Lösung wieder gefällt. — Die wässrige Lösung des Natriumsalzes giebt mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen weissen, beim Kochen grau werdenden Niederschlag, mit Sublimat eine opalisirende Flüssigkeit.

*Einwirkung von Phosphorchlorid auf Abietinsäure.* Schon bei gewöhnlicher Temperatur findet Einwirkung statt, es entwickelt sich Chlorwasserstoff und bei nachherigem Erwärmen destillirt zuerst Phosphoroxychlorid, dann, bei bedeutend höherer Temperatur ein dickes, unangenehm lauchartig riechendes Oel über. Letzteres wurde in Alkohol gelöst, mit Wasser ausgefällt, über Chlorcalcium gestellt und destillirt. Der Siedepunct stieg von 295° über 350°. Es wurde in 7 Fractionen aufgefangen. Keine derselben enthielt Chlor. Sie wurden einzeln wiederholt über Chlorcalcium, Kalihydrat und, um Spuren von Sauerstoff, die ihnen hartnäckig anhafteten, zu entfernen, über Natrium rectificirt. Sämmtliche Oele waren Kohlenwasserstoffe, die noch den ganzen Kohlenstoffgehalt der Abietinsäure $C_{44}$ enthielten und den Wasserstoff in dem Masse um $H_2$ abnehmend, je höher die Fraction siedete. Bei starker Abkühlung wurden sie fest, erstarrten aber nicht krystallinisch. Der Verf. nennt diese Kohlenwasserstoffe „*Abietene*“ und bezeichnet die einzelnen mit $\alpha$-, $\beta$-, $\gamma$- u. s. w. *Abieten*.

1) Der Verf. berichtigt bei dieser Gelegenheit seine frühere Angabe über den Schmelzpunct der Abietinsäure. Sie beginnt bei 129° zu schmelzen und ist bei circa 144° flüssig.

Das *α-Abieten* $C_{44}H_{60}$ ist der zuerst bei 295—303 übergehende Theil. Es macht etwa ein Drittel sämmtlicher Kohlenwasserstoffe aus, ist weingelb, von schwach aromatischem Geruch und zeichnet sich ebenso wie die höher siedenden Fractionen durch starke Fluorescenz aus. Es ist in kaltem Alkohol schwer, in heissem leichter, in Aether und Aetheralkohol sehr leicht löslich, es löst Harze auf und ist etwas schwerer als Wasser. Mit Brom in ätherischer Lösung zusammengebracht, lieferte es eine bräunlichgelbe syrupdicke Flüssigkeit, welche der Verf. in Folge von zwei um etwa 4 Procent von einander abweichenden Brombestimmungen für ein Gemenge von $C_{44}H_{58}Br_2$ und $C_{44}H_{57}Br_3$ hält. In den höheren, ohne Bestimmung des Siedepunctes aufgefangenen Fractionen nimmt der Verf. *β-Abieten* $C_{44}H_{58}$, *γ-Abieten* $C_{44}H_{56}$, *δ-Abieten* $C_{44}H_{54}$, *ε-Abieten* $C_{44}H_{52}$ und *ζ-Abieten* $C_{44}H_{50}$ an.

Zum Schluss macht der Verf. darauf aufmerksam, dass ebenso wie die Abietinsäure auch andere Harzsäuren, wie Jalappin-, Convolvulin-, Turpethin- und Guajacharzsäure sich nicht als solche in ihrer Mutterdrogue finden, sondern erst durch Wasseraufnahme aus dem Convolvulin, Jalappin u. s. w. entstehen und dass alle diese Säuren beim Behandeln mit Salzsäure in alkoholischer Lösung keine zusammengesetzten Aether, sondern neue Säuren: Convolvulinol-, Jalappinol-, Turpethol-, Sylvinolsäure liefern.

---

## Ueber eine neue organische Säure.[1])

Von Peter Griess.

Die vor einigen Jahren von Dr. Leibius und mir gemeinschaftlich kurz beschriebene[2]) Cyan-Amidobenzoesäure ($C_7H_7NO_2$, 2CN) wird von kochender Salzsäure unter Zersetzung leicht gelöst. Verdampft man die salzsaure Auflösung zur Trockene, so hinterbleibt ein weisser Rückstand, welcher neben Chlorammonium mehrere neue Producte enthält. Da dieselben eine sehr ungleiche Löslichkeit in heissem Wasser zeigen, so können sie leicht von einander getrennt werden. Ich habe bis jetzt nur die in heissem Wasser am schwersten lösliche Verbindung etwas genauer untersucht. Es ist eine Säure von der Zusammensetzung: $C_{16}H_{16}N_2O_8$. In Alkohol und Aether ist dieselbe leicht löslich und krystallisirt daraus in weissen Nadeln oder Blättchen.

Ihr Bariumsalz wird in körnigen Krystallen erhalten, wenn man seine wässrige Lösung zum Syrup eindampft und diesen einige Zeit

1) C = 12; O = 16.
2) Ann. Ch. Pharm. 113, 332.

sich selbst überlässt. Das Silbersalz ist ein weisser krystallinischer Niederschlag von der Zusammensetzung $C_{16}H_{14}Ag_2O_8$.

Was die Constitution dieser Säure anbelangt, so könnte man geneigt sein, sie als eine Doppelsäure von Amidobenzoesäure und Oxalsäure zu betrachten: $2\ C_7H_7NO_2 + C_2H_2O_4 = C_{16}H_{16}N_2O_8$. Diese Ansicht ist jedoch irrig, indem es nicht gelingt — wenigstens nicht durch einfache Reactionen — die Säure in diese Bestandtheile zu spalten.

Die Bildung dieser Säure, welche einige Aehnlichkeit hat mit der Bildung der Essigsäure aus Cyanmethyl und der Bernsteinsäure aus Cyanäthylen, findet vielleicht nach folgender Gleichung statt:

$$2\underbrace{C_7H_7NO_2,C_2N_2}_{\text{Cyan-Amidobenzoesäure}} + 8\,H_2O = \underbrace{C_{16}H_{16}N_2O_8}_{\text{Neue Säure}} + \underbrace{C_2H_2O_4}_{\text{Oxalsäure.}} + 4\ NH_3$$

---

# Ueber das Verhalten des Toluols gegen verdünnte Salpetersäure.

Von Rudolph Fittig.

Bei meinen früheren Versuchen über diesen Gegenstand (Ann. Ch. Pharm. 120, 214) erhielt ich neben Benzoësäure eine kleine Menge einer andern Säure, welche ich *Oxytolsäure* nannte. Um diese Säure einer exacteren Untersuchung zu unterwerfen, habe ich meine früher abgebrochene Arbeit vor Kurzem wieder aufgenommen, allein es gelang mir bei Anwendung von chemisch reinem Toluol nicht, diese Säure wieder zu erhalten. Nachdem die gebildeten Nitrosäuren durch Behandlung mit Zinn und Salpetersäure entfernt waren, blieb nur reine Benzoësäure zurück. Die sogenannte Oxytolsäure konnte demnach nur aus einer Verunreinigung des früher benutzten Toluols entstanden sein und eine genauere Betrachtung der Eigenschaften der freien Säure sowohl, wie ihrer Salze, zeigt sofort, dass sie *Toluylsäure* war, entstanden aus einer kleinen Menge Xylol, welches durch fractionirte Destillation nicht vollständig entfernt war. Die Oxytolsäure schmolz bei 180° und erstarrte wieder bei 177°, der Schmelzpunct der Toluylsäure liegt bei 178°. Ich hatte damals nur eine so geringe Menge Säure, dass ich ihre Zusammensetzung hauptsächlich aus den Metallbestimmungen in ihren Salzen ableitete. Die Moleculargewichte von $\text{Є}_8H_8\Theta_2$ und der damals angenommenen Formel $\text{Є}_7H_6\Theta_3$ sind aber nahezu gleich und die Analysen passen desshalb ebenso gut und zum Theil noch besser für die erstere Formel:

| | Gefunden | Berechnet | |
|---|---|---|---|
| | | $\mathrm{C_8H_7KO_2}$ | $\mathrm{C_7H_5KO_3}$ |
| *Kalisalz* | K=22,44 % | 22,50 % | 22,25 % |
| | | $\mathrm{C_8H_7CaO_2 + 1\tfrac{1}{2}H_2O}$ | $\mathrm{C_7H_5CaO_3 + 1\tfrac{1}{2}H_2O}$ |
| *Kalksalz* | $\mathrm{H_2O}$=14,68 % | 14,83 % | 14,67 % |
| | | $\mathrm{C_8H_7CaO_2}$ | $\mathrm{C_7H_5CaO_3}$ |
| | Ca=12,63 % | 12,90 % | 12,74 % |
| | | $\mathrm{C_8H_7BaO_2}$ | $\mathrm{C_7H_5BaO_3}$ |
| *Barytsalz* | Ba=33,62 u. 33,85 % | 33,66 % | 33,33 % |
| | | $\mathrm{C_8H_7AgO_2}$ | $\mathrm{C_7H_5AgO_3}$ |
| *Silbersalz* | Ag=43,71 u. 43,67 % | 44,44 % | 44,08 % |

Die Eigenschaften dieser Salze stimmen vollständig mit denen der toluylsauren überein und der toluylsaure Kalk krystallisirt in der That mit 1½ Mol. Krystallwasser (diese Zeitschr. N. F. II).

Zur Analyse der freien Säure blieb mir früher nur eine sehr geringe Menge Substanz übrig, und das unrichtige Ergebniss derselben wurde, da es sich leicht mit den Metallbestimmungen in Einklang bringen liess, die Veranlassung zur Aufstellung einer falschen Formel.

---

## Ueber die quantitative Analyse gemischter Flüssigkeiten mittelst ihrer Brechungsexponenten und specifischen Gewichte.

Von H. Landolt.

(Ann. Ch. Pharm. Suppl. 4, 1.)

Der Verf. hat früher (diese Zeitschr. N. F. I, 193) gezeigt, dass:

1. Dichte d und Brechungsindex n eines Körpers sich unter dem Einfluss der Temperatur in der Art ändern, dass der Werth $\frac{n-1}{d}$, der als *specifisches Brechungsvermögen* bezeichnet wird, stets constant bleibt; und

2. die Beziehung zwischen dem spec. Brechungsvermögen einer Mischung verschiedener Flüssigkeiten $\left(\frac{N-1}{D}\right)$ und denjenigen ihrer Bestandtheile $\left(\frac{n-1}{d}, \frac{n_{,}-1}{d_{,}} \ldots\right)$ ausgedrückt werden kann durch die Formel:

$$\frac{N-1}{D} P = \frac{n-1}{d} p + \frac{n_{,}-1}{d_{,}} p_{,} + \frac{n_{,,}-1}{d_{,,}} p_{,,} + \ldots .$$

wo n p, . . . die Gewichtsmengen der Bestandtheile in P Gewichtstheilen der Mischung bedeuten.

Ist daher das specifische Brechungsvermögen einer Mischung aus deren Brechungsindex und Dichte bei irgend einer Temperatur ermittelt worden und kennt man ferner die entsprechenden Werthe für ihre Bestandtheile, so lässt sich, wenn nur zwei derselben vorhanden sind, leicht das Gewichtsverhältniss der letzteren berechnen. Setzt man, um dasselbe in Procenten zu erhalten P = 100 so ist:

$$\frac{n-1}{d} p + \frac{n,-1}{d,} (100-p) = \frac{N-1}{D} . 100$$

woraus

$$p = \frac{100 \left(\frac{N-1}{D} - \frac{n,-1}{d,}\right)}{\frac{n-1}{d} \quad \frac{n,-1}{d,}}$$

und p, = 100 — p.

Der Verf. hat diese Methode geprüft durch Mischungen nach bekannten Verhältnissen von Amyl- und Aethylalkohol, Amyl- und Methylalkohol, Essig- und Buttersäure, Aethylalkohol und Ameisensäure, Bittermandelöl und Ameisensäure und stets sehr genaue Resultate erhalten. Der Fehler betrug selten mehr als 0,2 Procent.

Der Brechungsindex wurde bei diesen Versuchen für die rothe Linie des Wasserstoffspectrums bestimmt. Vielfache Versuche, die Rechnung auch auf Gemenge von drei und mehr Substanzen auszudehnen, indem man die Brechungsindices für mehrere Spectrallinien bestimmt, ergaben kein günstiges Resultat, weil dabei der Einfluss der Beobachtungsfehler zu bedeutend wurde, um noch hinlänglich richtige Zahlen zu erhalten.

Zur Bestimmung der Brechungsexponenten sind, wenn es sich um möglichste Genauigkeit handelt, besonders die grossen Spectrometer von Meyerstein (s. Pogg. Ann. 98) zu empfehlen. Für die chemische Praxis genügen aber kleinere, aus derselben Werkstatt stammende Spectrometer, welche die Brechungsindices sicher auf drei Decimalen zu bestimmen erlauben[1]). Man bedient sich am besten dazu der gelben Natriumlinie. Auch bei Anwendung dieser kleineren Apparate treten die Abweichungen der Resultate von der Wirklichkeit erst in den Zehntelprocenten auf, wie die vielen Versuche des Verfassers beweisen. Es wird somit eine Genauigkeit erreicht, welche nicht geringer ist, als die der meisten analytischen Methoden.

Die grosse practische Anwendbarkeit der optischen Analyse zeigt der Verf. an mehreren Beispielen. Sie wurde benutzt um die Zusammensetzung der Destillate zu bestimmen, welche aus einer siedenden

1) In Betreff der Einrichtung und des Gebrauchs dieser Apparate müssen wir auf die Originalabhandlung verweisen. F.

Mischung zweier Flüssigkeiten zwischen verschiedenen Temperaturgraden übergehen. Ein Gemisch gleicher Gewichtstheile Aethyl- und Amylalkohol wurde fractionirt destillirt und in 7 Portionen aufgefangen. Die Zusammensetzung dieser 7 Portionen wurde gefunden:

| | I. | II. | III. | IV. | V. | VI. | VII. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Siedepunct | 80—90 | 90—100 | 100—110 | 110—120 | 120—130 | 130—131 | 131—132 |
| Aethylalkohol | 88,1 | 82,0 | 61,5 | 52,4 | 18,4 | 4,5 | 0,2 |
| Amylalkohol | 11,9 | 18,0 | 38,5 | 47,6 | 81,6 | 95,5 | 99,8 |

Es ergiebt sich daraus, wie unvollständig die Zerlegung durch einmalige fractionirte Destillation ist.

Die optische Analyse liess sich ferner benutzen, um die gegenseitigen Löslichkeitsverhältnisse zweier Flüssigkeiten zu bestimmen. Reiner Essigäther wurde mit Wasser von 23° längere Zeit geschüttelt und nach eingetretener Trennung der Flüssigkeiten jede der beiden Schichten untersucht. Der Essigäther enthielt 4,1 Proc. Wasser und das Wasser 8,2 Proc. Essigäther gelöst. 100 Th. Essigäther nehmen demnach bei 23° 4,3 Th. Wasser auf und umgekehrt lösen 100 Th. Wasser bei derselben Temperatur 8,9 Th. Essigäther.

Die Methode lässt noch eine weitere Ausdehnung zu, welche indess bis jetzt nur von theoretischem Interesse ist. Der Verf. hat früher (s. diese Zeitschr. N. F. I, 203) die Refractionsäquivalente (Producte aus Atomgew. und spec. Brechungsvermögen) für die 3 Elemente Ɵ, H und Θ, mit Zugrundelegung der für die rothe ($\alpha$) Linie des Wasserstoffspectrums ermittelten Brechungsexponenten, berechnet. Führt man die nämliche Rechnung auch in Bezug auf die für die grüne ($\beta$) und violette ($\gamma$) Wasserstofflinie bestimmten Brechungsindices aus und leitet schliesslich aus den erhaltenen Refractionsäquivalenten durch Division mit den betreffenden Atomgewichten das specif. Brechungsvermögen der 3 Elemente ab, so lassen sich für dasselbe folgende Zahlen aufstellen:

| | $\frac{n\alpha - 1}{d}$ | $\frac{n\beta - 1}{d}$ | $\frac{n\gamma - 1}{d}$ |
|---|---|---|---|
| Ɵ | 0,42205 | 0,43093 | 0,43738 |
| H | 1,30160 | 1,31610 | 1,31930 |
| Θ | 0,17280 | 0,17596 | 0,17703 |

Mit Hülfe dieser 9 Constanten muss sich nun die procentische Zusammensetzung einer aus Ɵ, H und Θ bestehenden flüssigen chemischen Verbindung[1]) berechnen lassen, wenn deren Brechungsex-

1) Denn, wie der Verf. früher (diese Zeitschr. N. F. I, 205) nachgewiesen, hat die obige Formel $\frac{N-1}{D} P = \frac{n-1}{d} p + \frac{n_1-1}{d_1} p_1 + \ldots$ nicht nur für mechanische Gemenge, sondern auch für chemische Verbindungen Gültigkeit.

ponenten ($N\alpha$, $N\beta$, $N\gamma$) für die 3 Linien des Wasserstoffspectrums, sowie das spec. Gewicht D ermittelt worden ist. Leitet man aus diesen Beobachtungen zunächst das spec. Brechungsvermögen der Verbindung, bezüglich der 3 Strahlen ab und setzt:

$$100 \frac{N\alpha - 1}{D} = A; \quad 100 \frac{N\beta - 1}{D} = B; \quad 100 \frac{N\gamma - 1}{D} = C,$$

so erhält man (Procentgehalt an C = x, H = y, O = z) zur Berechnung der Zusammensetzung der Substanz die 3 Gleichungen:

$$0{,}42205\ x + 1{,}30160\ y + 0{,}17280\ z = A$$
$$0{,}43093\ x + 1{,}31610\ y + 0{,}17596\ z = B$$
$$0{,}43738\ x + 1{,}31930\ y + 0{,}17703\ z = C$$

aus welchen die 3 Unbekannten x, y und z auf gewöhnliche Weise bestimmt werden.

Dass man mit Hülfe dieser Gleichungen wenigstens annäherungsweise chemische Verbindungen zu analysiren vermag, beweist der Verf. durch eine Anzahl von Beispielen, bei denen im Allgemeinen Kohlenstoff und Wasserstoff ziemlich richtig (oft mit überraschender Genauigkeit, wie z. B. beim Aethylalkohol Differenz im berechneten und gefundenen Kohlenstoffgehalt 0,3 Proc., im Wasserstoffgehalt 0,1 Proc.) gefunden wurden, beim Sauerstoff dagegen stets bedeutendere Abweichungen stattfanden. Der Grund der Differenzen liegt darin, dass die Werthe für das spec. Brechungsvermögen der drei Elemente noch nicht mit der nöthigen Genauigkeit bestimmt sind und die Beobachtungsfehler einen sehr grossen Einfluss besitzen, da die Brechungsexponenten für die 3 Linien des Wasserstoffspectrums nur wenig von einander abweichen. Ausserdem aber besitzt die Gleichung $\frac{N-1}{D} P = \frac{n-1}{d} p$ u. s. w. nur die Bedeutung einer Interpolationsformel und bezieht sich nur auf schwach brechende Mittel. Nur bei solchen wird man daher gut stimmende Analysen erwarten können.

Die oben angegebenen Werthe für das spec. Brechungsvermögen des C, H und O lassen sich natürlich auch benutzen, um flüssige aus nur zwei dieser Elemente gebildete Verbindungen zu analysiren, wozu blos die Kenntniss eines einzigen Brechungsexponenten erforderlich ist. Beim Wasser erhält man nur ein annäherndes Resultat (H = 14,0 Proc. anstatt 11,1) da, wie erwähnt, das spec. Brechungsvermögen des Sauerstoffs noch nicht richtig bestimmt ist. Bessere Ergebnisse erhält man bei Kohlenwasserstoffen. (Beim Amylen differirten die gefundenen Werthe von den theoretischen nur um 0,3 Proc.).

1) Vergleiche auch E. Reichert, über die Brechung des Lichts als Mittel zu quantitativen Bestimmungen. (Pogg. Ann. 126, 425.) H.

## Ueber die Synthese dreibasischer Säuren.

Von Maxwell Simpson.

(Lond R. Soc. Proc. 14, 77.)

Der Verf. hat die Säure $C_6H_8O_6$ etwas genauer untersucht, welche er früher aus Dreifach-Cyanallyl mit Kali erhielt. Kekulé hat diese Säure *Carballylsäure* genannt, welchen Namen der Verf. indess, um eine Verwechslung mit der Carbonsäure, der wahren Carballylsäure, zu vermeiden, in *Tricarballylsäure* umändert.

*Tricarballylsäure-Aethyläther* $C_6H_5(C_2H_5)_3O_6$ wurde durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung der Säure dargestellt. Farblose, bei 295—305° siedende Flüssigkeit, von scharfem Geschmack, etwas in Wasser löslich.

*Tricarballylsäure-Amyläther* $C_6H_5(C_5H_{11})_3O_6$ auf ähnliche Weise, wie der Aethyläther erhalten, ist eine dick-ölige Flüssigkeit, schwerer als Wasser und von scharfem Geschmack, deren Siedepunct sich mit dem Quecksilberthermometer nicht mehr bestimmen lässt.

*Glyceri-tricarballylsaurer Baryt.* Ein Gemisch von 1 Theil Tricarballylsäure und 2 Theilen reinem Glycerin wurde in einer zugeschmolzenen Glasröhre einige Stunden auf 200° erhitzt, das Product mit Barytlösung zur Trockne eingedampft und das überschüssige Glycerin mit absolutem Alkohol entfernt. Es blieb ein röthlich gelbes Pulver, von dem der Verfasser glaubt, dass es nach der Formel

$$\left.\begin{array}{r} C_6H_5'''O_3 \\ C_3H_7'O_2 \\ Ba_2 \end{array}\right\} O_3$$

zusammengesetzt sei, obgleich seine Analysen damit nicht stimmen.

Die *Natronsalze* der Tricarballylsäure sind sehr leicht löslich und schwer krystallisirt zu erhalten. Das Salz mit 2 Na, welches krystallisirt erhalten wurde, ist wahrscheinlich $C_6H_6Na_2O_6 + 2H_2O$.

*Tricarballylsaurer Kalk* $C_6H_5Ca_3O_6 + 2H_2O$ ist ein weisses, amorphes, in Wasser nur wenig lösliches Pulver. — Das *Kupfersalz* $C_6H_5Cu_3O_6$ ist ein bläulich grünes, das *Bleisalz* $C_6H_5Pb_3O_6$ ein weisses Pulver. Sie wurden durch Fällen des Natronsalzes mit schwefelsaurem Kupfer und essigsaurem Blei dargestellt und sind in Wasser unlöslich, in verdünnten Säuren löslich.

Die Tricarballylsäure steht zur Citronensäure in derselben Beziehung wie die Bernsteinsäure zur Aepfelsäure.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_6H_8O_6$ | Tricarballylsäure | $C_4H_6O_4$ | Bernsteinsäure |
| $C_6H_8O_7$ | Citronensäure | $C_4H_6O_5$ | Aepfelsäure |

jedoch haben Versuche des Verf., die Tricarballylsäure in Citronensäure umzuwandeln, bis jetzt nicht den gewünschten Erfolg gehabt.

# Ueber einige Siliciumverbindungen.

Von Hugo Schiff.

(Ann. Ch. Pharm. Suppl. 4, 27.)

Bei Zersetzung von Fluorsilicium durch überschüssiges Wasser entsteht nach der Angabe von Berzelius, die E. Bechi in letzterer Zeit bestätigt fand, eine fluorfreie Kieselsäure. Die weisse Substanz aber, welche das Fluorsilicium mit dem atmosphärischen Wasserdampf bildet, enthält nach Landolt (Verhandl. der rhein. naturf. Ges. zu Bonn, Bd. 20) nach dem vollständigen Auswaschen und Trocknen bei 130° noch 12 Proc. Fluor. Beim Glühen vor der Glasbläserlampe beobachtete Landolt einen Gewichtsverlust von 15,3—16,5 Proc. und erhielt als Rückstand eine Masse, die neben 94,2—94,6 Proc. Kieselsäure noch 3,06 Proc. Fluor enthielt. Landolt konnte aus diesen Zahlen keine annehmbare Formel berechnen. Die eigenthümliche chemische Natur dieser Substanzen kann indess nach Landolt's Versuchen nicht wohl in Zweifel gezogen werden und es lassen sich auch aus Landolt's Analysen Formeln entwickeln, die den heutigen theoretischen Ansichten entsprechen. In den Polysiliciumhydraten können die Wasserreste $H\Theta$ durch Cl, Br, J, Fl u. s. w. substituirt werden. Man erhält so die Verbindungen: (R = Cl, Br, Fl u. s. w.)

| | | | |
|---|---|---|---|
| $\left.\begin{matrix}Si\\H_4\end{matrix}\right\}\Theta_4$ | $\left.\begin{matrix}Si_2\\H_6\end{matrix}\right\}\Theta_7$ | $\left.\begin{matrix}Si_3\\H_8\end{matrix}\right\}\Theta_{10}$ . . . . | $\left.\begin{matrix}Si\,n\\H_{2n+2}\end{matrix}\right\}\Theta_{3n-1}$ |
| $\left.\begin{matrix}Si\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$ R | $\left.\begin{matrix}Si_2\\H_5\end{matrix}\right\}\Theta_6$ R | $\left.\begin{matrix}Si_3\\H_7\end{matrix}\right\}\Theta_9$ R | $\left.\begin{matrix}Si\,n\\H_{2n+1}\end{matrix}\right\}\Theta_{3n}$ R |
| $\left.\begin{matrix}Si\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$ $R_2$ | $\left.\begin{matrix}Si_2\\H_4\end{matrix}\right\}\Theta_5$ $R_2$ | u. s. w. | u. s. w. |
| u. s. w. | u. s. w. | | |

Einem jeden dieser condensirten Hydrate aber entspricht eine Reihe von Anhydriden und jedem dieser wieder eine neue Reihe von Verbindungen:

| *Disiliciumsäure.* | *Erstes Anhydrid.* | *Zweites Anhydrid.* | *Drittes Anhydrid.* |
|---|---|---|---|
| $Si_2H_6\Theta_7$ | $Si_2H_4\Theta_6$ | $Si_2H_2\Theta_5$ | $Si_2\Theta_4$ |
| $Si_2H_5\Theta_6,R$ | $Si_2H_3\Theta_5,R$ | $Si_2H\Theta_4,R$ | |
| : | : | $Si_2\Theta_3,R_2$ | |
| $Si_2\Theta,R_6$ | $Si_2\Theta_2R_4$ | | |

In den einzelnen Aequivalenten $H\Theta$ dieser Verbindungen kann gänzliche oder theilweise Substitution des Sauerstoffs durch S, Se oder Fe, des Wasserstoffs durch Metalle oder organische Radicale

stattfinden. So lässt sich eine neue endlose Reihe von Verbindungen voraussehen.

Von diesem Gesichtspuncte aus lässt sich Landolt's Verbindung als *Monohydrodisiliciummonofluorür* $\begin{matrix}\left.\begin{matrix}Si_2\\H\end{matrix}\right\}\Theta_4\\Fl\end{matrix} = Si_2H_2\Theta_5 + HFl - H_2\Theta$ betrachten, die beim Glühen in *Monohydro-Octosilicium-Monofluorür* $Si_8H\Theta_{16},Fl$ übergeht. Der Verf. zeigt, dass Landolt's Analysen mit diesen Formeln in Einklang gebracht werden können.

Hierher gehören auch die Oxychlorüre, Oxyfluorüre des Siliciums, des Zinns und Titans. Die Verbindung $TiO_2,TiCl_2$ (ältere Formel) z. B. ist *Monhydro-Monotitan-Dichlorür* $Ti\Theta,Cl_2$.

Das Siliciumsulfochlorür (Pierre) und das Zinnsulfochlorür (Dumas) sind $Si_3(Sn_3)S_2Cl_8$. Analoge Fluorverbindungen lassen sich nicht darstellen, da nach den Versuchen des Verf. und E. Bechi's trockner Schwefelwasserstoff und Fluorsilicium selbst bei höherer Temperatur nicht auf einander einwirken.

Viele Mineralspecies, wie Topas, Sodalith, Lepidolith, Leukophan, Turmalin, Passauit, Tremolith, lassen sich als Chlor- oder Fluorhydrine des Siliciums betrachten, in denen der typische Wasserstoff durch Metalle vertreten ist.

Bei Wiederholung der Versuche von Berzelius fand der Verf., dass geschmolzenes Fluorkalium sehr leicht sein halbes Gewicht an Kieselsäure löst und dass es bis zu seinem eigenen Gewicht davon aufnehmen kann, ohne dass eine gas- oder dampfförmige Substanz entweicht. Beim Erkalten entstanden glasartige, mit Wasser sich zersetzende Massen, in denen der Verf. die beiden Kaliumfluorhydrine $\begin{matrix}(SiH_2\Theta_3)\\\left.\begin{matrix}Si\\K\end{matrix}\right\}\Theta_2\\Fl\end{matrix}$ und $\begin{matrix}(SiH_4\Theta_4)\\\left.\begin{matrix}Si\\K_2\end{matrix}\right\}\Theta_2\\Fl_2\end{matrix}$ annimmt. Kaliumsilicat schmilzt ebenfalls sehr leicht mit Fluorkalium zusammen und bildet vielleicht die Verbindung $SiK_4\Theta_5,Fl_2$, die indess auch nur als Glas erhalten werden konnte.

---

Verbindungen, wie die im Vorhergehenden besprochenen, scheinen sich mit allen denjenigen anorganischen Säuren bilden zu lassen, welche leicht in Verbindungen von höherer Condensation eingehen, z. B. Wolfram und Molybdän. Werden diese als sechsäquivalentig angenommen, so erscheinen die Verbindungen der ältern Formel: $WKO_4 + WKFl_4$ als Fluorhydrine $WK_2\Theta_2Fl_4$, abgeleitet vom hypothetischen Hydrat $WH_6\Theta_6$ und die Chlor- und Bromverbindungen entsprechen dann den einzelnen Hydraten: $WCl_6$ dem Hydrat $WH_6\Theta_6$, $W\Theta Cl_4$ dem Hydrat $WH_4\Theta_5$ und $W\Theta_2Cl_2$ dem Hydrat $WH_2\Theta_4$.

## Ueber Porphyrin und Chlorogenin.

Von O. Hesse.

(Ann. Ch. Pharm. Suppl. 4, 40.)

Der Verf. hat aus einer australischen Rinde von unbekannter Abstammung, welche er ausführlich beschreibt, 2 neue Alkaloïde, *Porphyrin* und *Chlorogenin*, dargestellt. Die Rinde wurde mit Wasser ausgezogen, die goldgelbe, sehr bittere Tinctur auf das fünffache Gewicht der angewandten Rinde eingedampft, mit Schwefelsäure und darauf mit Sublimatlösung versetzt, wodurch das Chlorogenin aber nicht das Porphyrin ausgefällt wird. Das mit Schwefelwasserstoff vom Quecksilber befreite Filtrat wurde mit Ammoniak neutralisirt, auf ein kleines Volumen verdunstet, mit Soda ausgefällt und wiederholt mit Aether geschüttelt. Durch Ausziehen aus der ätherischen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, Wiederausfällen mit Soda, abermaliges Lösen in Aether und mehrmalige Wiederholung dieser Operation wurde das Porphyrin gereinigt. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung bleibt es als ein Firniss zurück, aus Alkohol, worin es ebenso leicht wie in Aether löslich ist, scheidet es sich beim Verdunsten zum Theil in dünnen, weissen Prismen ab. In kaltem Wasser ist es erheblich, noch mehr in heissem löslich. Die Lösungen reagiren alkalisch und schmecken sehr bitter. Es schmilzt bei 87,°2 (corr.) und erstarrt amorph. Mit Schwefel- und Salzsäure bildet es neutral reagirende Salze, deren Lösungen auf Zusatz von etwas Säure das Licht mit intensiv blauer Farbe reflectiren. Sehr characteristisch für das Porphyrin ist die purpurrothe Farbe, die es mit conc. Salpetersäure giebt. Die geringe Menge (im Ganzen 0,1 Grm.), welche der Verf. von diesem Alkaloïd erhielt, gestattete weder eine Analyse, noch eine genauere Untersuchung der Salze. Das *schwefelsaure Salz* wurde als eine gelbliche, amorphe Masse erhalten, in welcher zierliche Krystallgruppen eingestreut waren. Es ist in Alkohol und Wasser leicht löslich. Das *jodwasserstoffsaure* Salz fällt aus der conc. schwefelsauren Lösung auf Zusatz von Jodkalium als gelber Niederschlag. *Salzsaures Porphyrin-Quecksilberchlorid* ist ein weisser flockiger, in Wasser und Alkohol leicht löslicher Niederschlag, der beim freiwilligen Verdunsten der wässrigen Lösung in kleinen, sternförmig gruppirten Prismen erhalten werden kann. *Salzsaures Porphyrin-Platinchlorid* ist ein gelblich weisser, in kochendem Wasser etwas löslicher Niederschlag, *salzsaures Porphyrin-Goldchlorid* ein gelber, *gerbsaures Porphyrin* ein weisser Niederschlag. Neutrales chromsaures Kali giebt in der Sulfatlösung keinen Niederschlag, saures bewirkt eine blutrothe Färbung, die in dem Masse verschwindet, als sich ein gelber Niederschlag, offenbar das Salz eines andern Alkaloïds, vielleicht des Clorogenins, absetzt.

Zur Darstellung des *Chlorogenins* wurde der ausgewaschene Quecksilberchlorid-Niederschlag in Wasser suspendirt, mit Schwefel-

wasserstoff zerlegt, das Filtrat auf ein kleines Volumen verdunstet, mit Barytwasser ausgefällt, der getrocknete Niederschlag in Alkohol gelöst, die Lösung mit Schwefelsäure genau neutralisirt, mit Wasser versetzt und nach dem Abdestilliren des Alkohols und gehöriger Concentration mit Ammoniak ausgefällt, wobei jedoch ein grosser Theil des Alkaloïds gelöst blieb. Getrocknet bildet es ein kaffeebraunes amorphes Pulver, welches in diesem Zustande nur schwierig in Säuren und Wasser löslich ist, während es, bevor es die compacte Beschaffenheit angenommen hat, sich leicht darin löst. Es ist nahezu unlöslich in conc. Ammoniak, und wird dadurch aus der wässrigen Lösung gelb gefällt, in verdünntem Ammoniak und Fuselöl ist es leicht, in Aether wenig löslich. Das beste Lösungsmittel ist Chloroform, diese Lösung ist im auffallenden Licht braunroth, ähnlich dem Brom, im reflectirten intensiv grün. Es ist sehr bitter und bewirkt in geringer Dosis genossen Unbehaglichkeit und Reiz zum Erbrechen. Die gelben Lösungen der Chlorogeninsalze werden durch Thierkohle sehr leicht entfärbt und des Alkaloïds beraubt. Die Analyse ergab (nach Abzug von etwa $1\frac{1}{2}$ Proc. anorganischer Substanz, namentlich Eisenoxyd) die Formel $C_{21}H_{20}N_2O_4 + H_2O$.

*Schwefelsaures Chlorogenin.* Schwach sauer reagirende, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, braune amorphe Masse.

*Chromsaures Chlorogenin* $C_{21}H_{20}N_2O_4, HCrO_4$. Die saure Sulfatlösung giebt mit Kaliumdichromat einen schön gelben Niederschlag, der gewaschen und getrocknet ockerfarbig ist, beim Zerreiben electrisch wird, sich in reinem Wasser mit gelber Farbe löst und namentlich in feuchtem Zustande beim Erhitzen und im Sonnenlicht leicht zersetzt wird.

In der sauren Sulfatlösung entsteht: mit Jodkalium ein schön gelber, rasch dunkelbraun und harzig werdender Niederschlag, mit Goldchlorid ein gelber, amorpher, mit Platinchlorid ein bräunlich gelber Niederschlag, der getrocknet rehfarben und nach der Formel $C_{21}H_{20}N_2O_4, HCl + PtCl_2$ zusammengesetzt ist. Das *salzsaure Chlorogenin-Quecksilberchlorid* $C_{21}H_{20}N_2O_4, HCl + HgCl$ ist ein schön gelber Niederschlag, der sich in reinem Wasser und namentlich in Alkohol mit gelber Farbe, in saurem Wasser sehr schwer oder gar nicht löst.

Das Chlorogenin ist das färbende und jedenfalls einzig wirksame Princip dieser exotischen Rinde, es kommt darin in einer Quantität von $2-2\frac{1}{2}$ Proc. vor.

---

## Beitrag zur Kenntniss der Sulfinverbindungen.

Von Dr. Fr. Dehn.

(Ann. Ch. Pharm. Suppl. 4, 83.)

Gleiche Molecüle Aethylsulfür und Bromäthylen wurden in zugeschmolzenen Röhren auf 124—130° erhitzt. Das anfangs farblose

Gemisch färbte sich braun oder schwarz und trübte sich durch fein zertheilte kohlige Materie. Beim Oeffnen der Röhren war gewöhnlich nur wenig Druck bemerkbar, nur bei längerer Einwirkung oder bei zu hoher Temperatur war er in Folge der Bildung von Bromwasserstoffsäure sehr bedeutend. Der Röhreninhalt begann bei 38—40° zu sieden und über 120° trat Zersetzung ein. Aus dem zuerst Uebergegangenen liess sich durch Entwässern und wiederholte Destillation bei 37° constant siedendes Bromäthyl abscheiden, aus dem höher siedenden Destillate und dem theerartigen Rückstande konnte keine wohlcharacterisirte Verbindung erhalten werden.

Andere Resultate wurden erhalten, als die Mischung von Schwefeläthyl und Bromäthylen mit dem halben bis gleichen Volum Wasser erhitzt wurde. Die nur wenig gefärbte wässrige Schicht hatte bedeutend an Volum zugenommen und war specifisch schwerer geworden. Stets hatte sich eine ziemliche Menge einer harzartig zusammengeballten schwarzen Substanz ausgeschieden und eine ziemliche Menge Bromwasserstoffsäure gebildet. Bei der Destillation des Röhreninhalts ging zuerst wieder Bromäthyl über. Bei 90° wurde die Destillation unterbrochen und der ölige Rückstand von der wässrigen Lösung durch Filtration und Waschen mit Wasser getrennt. Nach einiger Zeit erstarrte dieser zu einem Brei von Krystallen, die, gehörig gereinigt, sich identisch mit dem *Diäthylensulfür* $(C_2H_4)_2S_2$ erwiesen und beim Auflösen in concentrirter Salpetersäure leicht lösliche Krystalle von Diäthylensulfoxyd $(C_2H_4)_2S_2O_2$ lieferten. Die erste Phase der Einwirkung besteht somit in einer einfachen Umsetzung nach der Gleichung

$$2 \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} S + 2 C_2H_4Br_2 = \left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ C_2H_4 \end{matrix}\right\} S_2 + 4\ C_2H_5Br.$$

Neben dieser Reaction verläuft aber eine zweite, nämlich die von Carius beobachtete Umsetzung zwischen Wasser und Bromäthylen, als deren Producte Bromwasserstoffsäure und Aldehyd auftreten. Letzterer verharzt zwar zum grössten Theil, konnte aber doch in dem wässrigen Destillate des Röhreninhaltes durch den Geruch und die Reduction der Silberlösung leicht nachgewiesen werden.

Die in der zweiten Phase der Einwirkung entstehenden Verbindungen sind hauptsächlich in der von Bromwasserstoff stets sauer reagirenden wässrigen Schicht enthalten. Sie wurde auf dem Wasserbade ziemlich weit eingedampft, nach dem Erkalten mit etwa dem gleichen Volum Wasser verdünnt, filtrirt und mit einem geringen Ueberschuss von Silberoxyd eine halbe Stunde bei gelinder Wärme digerirt. Da das Filtrat sich jetzt noch bromhaltig erwies, wurde der Rest des Broms durch Silbersulfat und die Schwefelsäure nach dem Uebersättigen mit Salzsäure durch Chlorbaryum genau ausgefällt. Die filtrirte Flüssigkeit wurde darauf im Wasserbade etwa zur Hälfte abgedampft und heiss mit Platinchlorid versetzt, so lange dadurch ein in heissem Wasser schwer löslicher Niederschlag entstand. Dieser wurde heiss abfiltrirt und das Filtrat mit überschüssigem Platinchlorid versetzt. Beim Erkalten oder Verdunsten krystallisirte dann ein zweites leicht

lösliches Platindoppelsalz aus, welches nach einigen Tagen abfiltrirt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen wurde. Aus dem eingedampften Filtrat konnte der Rest des Platinsalzes durch Zusatz des doppelten Volumens Alkohol vollständig ausgefällt werden. Sämmtliche Krystalle wurden so lange aus heissem Wasser umkrystallisirt, bis beim Auflösen kein gelbes Pulver des schwerlöslichen Platinsalzes mehr zurückblieb. Dieses leicht lösliche Salz war das bereits von Oefele (Ann. Ch. Pharm. 132, 85) beschriebene Triäthylsulfin-Platinchlorid $(€_2H_5)_3SCl,PCl_2$. Es bildet prachtvolle granatrothe, dem monoklinometrischen System angehörende Krystalle, löst sich in 30 Th. Wasser von 20,7°, in 3—4 Th. siedendem Wasser, in Alkohol wenig und in Aether nicht, schmilzt bei 170—172° unter Zersetzung und giebt beim Erhitzen mit Aetzkalk ein schwefelhaltiges, etwas nach Schwefeläthyl riechendes Gas.

*Triäthylsulfinchlorid* $(€_2H_5)_3S,Cl$ wurde durch Zersetzung des Platindoppelsalzes mit Schwefelwasserstoff erhalten. Es krystallisirt in langen weissen glänzenden Nadeln, ist mit den Wasserdämpfen etwas flüchtig, an feuchter Luft zerfliesslich, in absolutem Alkohol schwer löslich, in Aether unlöslich. Es verbindet sich mit Zinnchlorid zu einer in Wasser und Alkohol leicht löslichen, in langen, oft sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirenden Verbindung, mit Quecksilberchlorid zu einer Verbindung $(€_2H_5)_3SCl + 4HgCl_2$, die in perlglänzenden Nadeln oder Blättchen krystallisirt, sich in 65,8 Thln. Wasser von 20° und in 8 Thln. von 80° löst, etwas über 100° schmilzt und zum Theil in weissen Nadeln sublimirt, zum grössten Theil aber sich zersetzt. Auch mit Kupferchlorid scheint eine leicht in grünen Nadeln krystallisirende Verbindung zu existiren, mit Eisen- und Zinkchlorid konnten keine Doppelsalze erhalten werden.

*Triäthylsulfinbromür* $(€_2H_5)_3S,Br$ wurde erhalten durch Behandeln der wässrigen Lösung des Röhreninhaltes mit Bleioxydhydrat, Ausfällen des gelösten Bleis mit Schwefelwasserstoff, Verdunsten zum Syrup und Waschen der nach längerer Zeit im Vacuum ausgeschiedenen Krystalle mit Alkohol. Sofort rein wird dasselbe durch 8—10-stündiges Erhitzen gleicher Molecüle von Bromäthyl und Schwefeläthyl auf 130—140° erhalten. Es krystallisirt in farblosen, flachen Krystallen des rhombischen Systems, ist äusserst leicht in Wasser, schwer in absolutem Alkohol und nicht in Aether löslich.[1])

*Triäthylsulfinjodür* $(€_2H_5)_3S,J$ lässt sich leichter, als auf die von Oefele beschriebene Weise durch Erhitzen gleicher Molecüle Jodäthyl und Schwefeläthyl in zugeschmolzenen Röhren auf 105—110° darstellen. Aus Merkaptan lässt es sich besonders leicht und unmittelbar rein erhalten, wenn dieses mit 2 Molec. Jodäthyl und 1 Molec. absolutem Alkohol 6—7 Stunden auf 140° erhitzt wird. Auch aus Schwefelcyanäthyl und Jodäthyl wurde es erhalten, doch war die Ausbeute eine verhältnissmässig geringe. In Gemischen, in denen die

1) Vergl. Cahours, diese Zeitschr. N. F. I. 333. F.

Bildung des Jodürs durch Erhitzen eingeleitet ist, wie in den Mutterlaugen, die von den sich ausscheidenden Krystallisationen abgehen; geht diese dann beim weitern Stehen ununterbrochen fort, selbst wenn man frische, noch nicht erhitzte Mischung zusetzt. In Betreff der Eigenschaften fand der Verf. Oefele's Angaben bestätigt. Es krystallisirt in kleinen, fast immer zerfressenen, dem rhombischen System angehörenden Krystallen, schmilzt wenig über 100° und zersetzt sich vollständig in Schwefeläthyl und Jodäthyl, ohne Jod abzuscheiden[1]. — *Triäthylsulfin-Quecksilberjodid* $(C_2H_5)_3S,J+HgJ_2$ erhielt der Verf. aus den viel freies Jod enthaltenden ätherisch-weingeistigen Mutterlaugen des Jodürs durch Schütteln mit Quecksilber bis zur völligen Entfärbung, Abdestilliren des Aethers und Umkrystallisiren des beim Erkalten sich abscheidenden Salzes aus siedendem Alkohol. Es bildet schön hellgelbe, kleine, flache Nadeln oder Blättchen, die in kaltem Wasser kaum, in heissem sehr wenig, in kaltem Alkohol wenig, in siedendem leicht lölich sind.

*Schwefelsaures Triäthylsulfin* $[(C_2H_5)_3S]_2SO_4$ wurde aus dem Chlorür mit Silbersulfat erhalten. Undeutliche, in Wasser sehr leicht, in starkem Alkohol schwer lösliche Krystallaggregate.

*Salpetersaures Triäthylsulfin* krystallisirt in langen, zu strahligen Lamellen vereinigten Nadeln, die sehr zerfliesslich, in Wasser in jedem Verhältniss und auch in absolutem Alkohol ziemlich leicht löslich sind. Es verbindet sich mit überschüssigem Silbernitrat zu einer in kaltem Wasser und Alkohol schwer, in heissem Wasser leichter löslichen Verbindung $(C_2H_5)_3S,NO_3+AgNO_3$, die in kleinen, leicht zersetzbaren Schuppen krystallisirt.

*Essigsaures Triäthylsulfin.* Das Bromür wurde mit essigsaurem Blei zersetzt und das durch Schwefelwasserstoff vom Bleiüberschuss befreite Filtrat verdunstet. Nach einiger Zeit schieden sich im Vacuum Krystallkrusten ab, die in Alkohol gelöst, auf vorsichtigen Zusatz von Aether in prachtvollen farblosen, oft einen halben Zoll langen Krystallen erhalten wurden, welche an der Luft zerflossen, auch in absolutem Alkohol leicht löslich, in Aether aber unlöslich waren. Sie enthielten noch viel Brom und nachdem dieses durch essigsaures Silber entfernt war, wurde beim Verdunsten nur eine amorphe gummiartige in absolutem Alkohol schwer lösliche Masse erhalten. Der Verfasser glaubt, dass das erste krystallisirbare Salz eine Verbindung von Triäthylsulfinbromür mit essigsaurem Triäthylsulfin war.

Das *Triäthylsulfinoxydhydrat* treibt bei gelindem Erwärmen das Ammoniak aus seinen Salzen aus, und fällt die Metallsalze wie Kalilauge, löst aber, im Ueberschuss zugesetzt, den in Zink- und Bleilösungen entstehenden Niederschlag nicht wieder auf.[2])

---

1) Oefele (Ann. Ch. Pharm. 132, 84) bemerkte eine Abscheidung von Jod. F.

2) Im Uebrigen bestätigt der Verf nur die von Oefele bereits beschriebenen Eigenschaften. F.

Die in der wässrigen Lösung des Productes der Einwirkung von Schwefeläthyl auf Bromäthylen mit Platinchlorid erhaltenen schwerlöslichen Niederschläge sind Doppelsalze von mehreren Sulfinverbindungen mit den 2atomigen Radical Aethylen, die sich durch fractionirtes Fällen, wenngleich schwierig, trennen lassen. Die ersten Niederschläge hatten einen dem *Diäthylensulfin-Platinchlorid* ($(C_2H_4)_2SCl_2 + 2PtCl_2$ entsprechenden Platingehalt, die folgenden zeigten sehr bald wieder constanten Platingehalt und besassen dann die Zusammensetzung des *Aethylendiäthylsulfin-Platinchlorid* $C_2H_4,(C_2H_5)_2SCl_2 + 2PtCl_2$. Sie waren heller oder dunkler gelb, scheinbar krystallinisch, schwer löslich in heissem, unlöslich in kaltem Wasser, Weingeist, Aether und verdünnten Säuren, löslich in starkem Ammoniak aber daraus nicht wieder abscheidbar. In Wasser suspendirt wurden sie von Schwefelwasserstoff nur langsam und sehr unvollständig zersetzt. Von Salzen der beiden Basen hat der Verf. keines krystallisirt erhalten, sie scheinen sehr zerfliesslich zu sein, aber leichter krystallisirbare, meist schwer lösliche Doppelsalze zu bilden. So bildet das salpetersaure Aethylendiäthylsulfin mit salpetersaurem Silber ein in Blättchen krystallisirendes, schwer lösliches Doppelsalz.

Das Schwefeläthyl-Quecksilberchlorid liesse sich als Aethylendiäthylsulfinchlorid betrachten, in welchem das $C_2H_4$ durch das zweiatomige Hg vertreten ist, aber als der Verf. Jodäthylen darauf einwirken liess, bildete sich nicht das Chlorid der Aethylenbase, sondern Chloräthylen und Quecksilberjodid.

---

Beim Erhitzen von Schwefelcyanäthyl mit Jodmethyl und Wasser auf 105—108° färbte sich die Mischung durch freies Jod intensiv braunroth, beim Oeffnen der Röhren entwich viel nach Blausäure riechendes Gas, während die wässrige Schicht beim Verdampfen neben viel Jod die krystallisirte Jodverbindung einer Sulfinbase lieferte. Als das obige Gemisch ohne Wasser erhitzt wurde, erstarrte es beim Erkalten sofort zu einem Brei von Krystallen, die nach dem Waschen mit starkem Alkohol und Umkrystallisiren aus wasserhaltigem reines *Trimethylsulfinjodür* $(CH_3)_3S,J$ waren.[1]) Es krystallisirt in glänzenden Nadeln, die aus kleinen rhombischen Tafeln zusammengesetzt sind, ist unlöslich in kaltem Alkohol und Aether, wenig löslich in starkem heissen Alkohol, zersetzt sich beim Abdampfen partiell in Jod und Schwefelmethyl und zerfällt über 100° ohne zu schmelzen, in flüchtige Verbindungen. Mit salpetersaurem Silber giebt es ein zerfliessliches salpetersaures Salz, welches sich, wie die Aethylverbindung, mit überschüssigem salpetersaurem Silber zu einem schwer löslichen, in Nadeln krystallisirenden Doppelsalz vereinigt.

---

Beim Erhitzen gleicher Molecüle Methylsulfür und Jodäthyl erhielt der Verf. kein Aethyldimethylsulfinjodür[2]) sondern ein Gemenge von

1) Vgl. über diese Verbindung auch Cahours d. Zeitschr. N. F. 1, 334. F.

2) Nach Cahours (a. O.) verbinden sich beide Körper zu $(CH_3)_2C_2H_5S,J$. F.

Trimethyl- und Triäthylsulfinjodür; beim Erhitzen gleicher Molecüle Aethylsulfür und Jodmethyl bildete sich eine schwach braune dickflüssige Masse, welche mit Silberoxyd ein ausserordentlich zerfliessliches Oxydhydrat lieferte, aus dem mit Platinchlorid das in schönen Nadeln krystallisirende, in kaltem Wasser ziemlich, in heissem leicht lösliche *Methyldiäthylsulfin-Platinchlorid* $(C_2H_5)_2, CH_3S, Cl + PtCl_2$ erhalten wurde.

---

## Notiz über einige neue Kohlenwasserstoffe.

Von Carl Schorlemmer.

(Briefliche Mittheilung an F.)

In der letzteren Zeit habe ich mehrere Kohlenwasserstoffe der Reihe $C_nH_{2n+2}$ mit allen möglichen Oxydationsmitteln behandelt, jedoch ohne Erfolg. Ich habe mich aber überzeugt, dass die aus Steinöl dargestellten Amylverbindungen mit den aus Fuselöl erhaltenen im Siedepunct, spec. Gewicht u. s. w. ganz identisch sind. Für das Acetat fand ich wie kürzlich Wanklyn[1]) den Siedepunct 140°.

Gegenwärtig habe ich eine Arbeit wieder aufgenommen, die sich an meine Untersuchung über die Kohlenwasserstoffe aus Cannelkohlentheer anschliesst. Beim Reinigen des unter 120° siedenden Oeles mittelst Schwefelsäure wird ein Theil desselben verändert, indem beim Abdestilliren des gewaschenen Oeles die Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe und der Benzolreihe abdestilliren und eine bedeutende Menge einer theerartigen Flüssigkeit zurückbleibt. Wird dieselbe über 200° erhitzt, so destillirt ein dickes Oel über, aus dem ich durch lange wiederholtes Fractioniren über Kalihydrat und Natrium folgende 3 Kohlenwasserstoffe abgeschieden habe:

| | Siedepunct |
|---|---|
| $C_{12}H_{20}$ | 210° |
| $C_{14}H_{24}$ | 240° |
| $C_{16}H_{28}$ | 280° |

Dieselben sind wasserhelle, dickflüssige, stark lichtbrechende Oele, die einen eigenthümlichen an die Wurzeln einiger Umbelliferen erinnernden Geruch besitzen, mit concentrirter Salpetersäure Nitroverbindungen bilden, aus denen durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure chlorwasserstoffsaure Salze erhalten wurden, die beim Verdunsten im leeren Raum eine zerfliessliche Krystallmasse bilden, beim Abdampfen an der Luft aber unter Zersetzung in eine violette Masse übergehen. Durch Chromsäure werden die Kohlenwasserstoffe langsam oxydirt unter Bildung von Kohlensäure, flüchtigen Fettsäuren und einer harz-

1) Diese Zeitschr. N. F. 1, 352.

artigen Säure, welche ich noch nicht in einer zur Untersuchung hinreichenden Menge erhalten konnte. Ich habe diese Kohlenwasserstoffe bis jetzt nur in geringer Menge und noch nicht in ganz reinem Zustande erhalten können. Aus verschiedenen Gründen glaube ich, dass dieselben durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Kohlenwasserstoffe der Reihe $\Theta_nH_{2n-2}$ entstanden sind und hoffe bald Weiteres darüber mittheilen zu können.

Manchester, 8. Jan. 1866.

---

## Ueber die Einwirkung des Essigsäure-Chlor auf Aethylen.

Von Schützenberger und Lippmann.

(Bull. de la soc. chim. 1865, 4, 438.)

Das durch directe Vereinigung von Essigsäure- und Unterchlorsäure-Anhydrid entstehende Essigsäure-Chlor $\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ Cl\end{matrix}\right\}\Theta$ (s. Jahresbericht 1861, 347) kann als unterchlorige Säure $\left.\begin{matrix}H\\ Cl\end{matrix}\right\}\Theta$ betrachtet werden, in welcher der Wasserstoff durch Acetyl vertreten ist. Es lag daher die Vermuthung nahe, dass dieselbe sich, ebenso wie die unterchlorige Säure, direct mit Aethylen vereinigen und dadurch Glycolchloracetin liefern würde:

$$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ Cl\end{matrix}\right\}\Theta + \Theta_2H_4 = \left.\begin{matrix}\Theta_2H_4\\ \Theta_2H_3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta \atop Cl$$

Der Versuch hat dies bestätigt. Unterchlorigsäure-Anhydrid, durch die Einwirkung von trocknem Chlor auf Quecksilberoxyd dargestellt, wurde in abgekühltes Essigsäure-Anhydrid geleitet, bis etwa ein Viertel davon gesättigt war. Diese Quantität genügt, wenn man Explosionen vermeiden will. In das so erhaltene Gemisch von Essigsäure-Chlor und Essigsäure-Anhydrid wurde ein langsamer Strom von Aethylengas geleitet und das Gefäss mit Eiswasser gekühlt. Das Aethylen wurde vollständig absorbirt. Als die Absorption aufhörte, war das Essigsäure-Chlor bis auf die letzte Spur verschwunden. Das Product wurde darauf mit Wasser behandelt, das abgeschiedene farblose schwere Liquidum mit Wasser gewaschen, getrocknet und destillirt. Zwei Drittel desselben gingen bei 148° über, dann stieg das Thermometer rasch auf 190°, bei welcher Temperatur ein zweites farbloses Liquidum überging, während ein dritter Körper mit noch höherem Siedepunct zurückblieb.

Die bei 148° siedende Flüssigkeit erwies sich durch ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften und durch die Analyse als

reines Glycolchloracetin. Mit Wasser erhitzt gab es Salzsäure und Essigsäure, von Kali und Kalk wurde es leicht verseift unter Bildung eines sehr flüchtigen, eigenthümlich riechenden Körpers (Aethylenoxyd).

Von dem bei 190° siedenden Product hatten die Verf. zu wenig, um es genauer untersuchen zu können. Es enthielt weniger Kohlenstoff und mehr Chlor als das Glycolchloracetin.

Andere Kohlenwasserstoffe, wie namentlich das Acetylen, das Benzol und das Naphtalin vereinigen sich ebenfalls mit Essigsäure-Chlor zu Verbindungen, welche die Verf. ausführlicher untersuchen wollen.

Das Essigsäure-Jod wirkt gleichfalls auf gewisse Kohlenwasserstoffe ein.

---

## Beiträge zum Stoffwechsel im Muskel.

Von Felix Nawrocki.

(Zeitschr. anal. Ch. 4, 169.)

Um über das Vorkommen des Kreatinins in den Muskeln, sowie die Umwandlung des Kreatins in Kreatinin bei der Muskelarbeit ins Klare zu kommen, hat der Verf. eine Reihe von Versuchen an Fröschen angestellt und je nach der Grösse 5—8 Stück zu jedem Experiment angewandt. Folgende, der Neubauer'schen nachgebildete Methode erwies sich dazu am brauchbarsten. Die Muskeln wurden mit einem Handtuch möglichst von anhängendem Blut befreit und in ein mit 95proc. Alkohol halbgefülltes, vorher gewogenes Kölbchen gebracht und möglichst schnell gewogen. Darauf wurde schwach erwärmt und nach 12stündigem Stehen die hart gewordenen Muskeln herausgenommen, mit einer Scheere fein zerschnitten und mit grobkörnigem reinem Sande wohl zerrieben, dann 3—4 Mal mit heissem Wasser behandelt und auf dem Trichter sorgfältig ausgepresst. Der wässrige Auszug wurde mit dem Alkohol, in dem die Muskeln abgewogen waren, vermischt, das Ganze bis zur völligen Vertreibung des Alkohols schwach erwärmt, filtrirt und kalt mit einer *geringen*, zur Ausfällung von Eiweiss und Phosphaten *gerade* ausreichenden Menge Bleiessig versetzt. Aus der vom Niederschlage durch Decantation und Filtration getrennten Lösung wurde die geringe Menge Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt, das Filtrat bei möglichst niedriger Temperatur verdunstet und zur Krystallisation hingestellt. Dabei muss man durch häufiges Umschwenken die Bildung trockner Ringe verhindern und die Temperatur um so niedriger stellen, je concentrirter die Lösung bereits geworden ist. Nur bei sorgfältiger Berücksichtigung aller dieser Umstände bleibt die Flüssigkeit farblos oder höchstens schwach gelb und man hat Hoffnung, richtige Resultate zu erreichen. Nach 3—4 Tagen wurden die ausgeschiedenen Krystalle

von Kreatin auf ein gewogenes Filtrum gebracht, zuerst mit Weingeist, schliesslich mit Alkohol gewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. Die ablaufende Flüssigkeit wurde auf Kreatinin untersucht. Der Verf. hat sich überzeugt, dass die Fehlergrenzen dieser Methode bei Anwendung von 15—30 Grm. Muskelsubstanz zwischen 0,007 und 0,022 Proc. liegen und dass zugesetztes reines Kreatin sowohl, wie Kreatinin durch die vorzunehmenden Operationen nicht alterirt werden.

Aus einer grossen Reihe von Versuchen, bei denen der Kreatingehalt der Muskeln durchschnittlich zu 0,3 Proc. gefunden wurde, zieht der Verf. die Schlüsse, dass

1. Kreatinin überhaupt gar nicht in den Muskeln (ruhenden sowohl wie tetanisirten) oder höchstens in mikroskopischen Mengen vorkomme, und dass

2. während der Muskelarbeit keine in Betracht kommende Vermehrung des Kreatins, nach Umwandlung desselben in Kreatinin stattfinde.

Dass bei frühern Versuchen vom Verf. selbst und von Andern, namentlich von Sarokow (Virchow's Archiv 28, 544) Kreatinin in beträchtlicher Quantität in den Muskeln aufgefunden wurde, rührte von der mangelhaften Untersuchungsmethode her, indem ein Theil des Kreatins durch die Operation selbst in Kreatinin verwandelt wurde, denn reines Kreatin, wenn es in wässriger Lösung mit 2—4 Tropfen Essigsäure auf dem Wasserbade eingeengt oder selbst ohne jeglichen Zusatz von Säure 2—3 Mal zur Trockne verdunstet wird, geht nach des Verf. Versuchen grösstentheils in Kreatinin über.

---

## Notiz über die Hydantoinsäure und das Allantoin.

Von Adolf Baeyer.

(Ann. Ch. Pharm. 136, 276.)

Rheineck (s. diese Zeitschr. N. F. 1, 419) hat vor Kurzem aus dem Allantoïn mit Natriumamalgam das *Glycoluril* $N_4C_4O_2H_6$ erhalten. Die Reaction, durch welche diese Substanz gebildet wird, ist völlig analog derjenigen, welche mit Jodwasserstoffsäure eintritt:

Mit Natriumamalgam: $\underset{\text{}}{N_4C_4O_3H_6} + H_2 = \underset{\text{Glycoluril}}{N_4C_4O_2H_6} + H_2O$

Mit Jodwasserstoff: $\underset{\text{Allantoïn}}{N_4C_4O_3H_6} + H_2 = \underset{\text{Hydantoïn}}{N_2C_3O_2H_4} + \underset{\text{Harnstoff.}}{N_2COH_4}$

Der Austritt von Harnstoff bei letzterer Reaction ist sehr natürlich, da das Glycoluril mit Säuren gekocht in Harnstoff und Hydantoïn zerfällt

$$N_4C_4O_2H_6 + H_2O = N_2C_3O_2H_4 + N_2COH_4$$

Die Säure, welche Rheineck durch Kochen des Glycolurils mit Barytwasser erhielt (Glycolursäure) ist, wie die nachfolgende Untersuchung von Herzog zeigt, identisch mit der Hydantoïnsäure aus Hydantoïn und jedenfalls auch mit der von Heintz aus Harnstoff und Glycocoll dargestellten (s. diese Zeitschr. N. F. 1, 72).

Da das Glycoluril unzweifelhaft ein Glycolyl-Abkömmling des Dicyandiamins ist, so ist das Allantoïn Oxyglycolyl-Dicyandiamin:

$$\text{Glycoluril: } N_4\begin{cases}\text{C}\\ \text{CO}\\ \text{C}_2H_2\text{O}\\ H_4\end{cases} \qquad \text{Allantoïn: } N_4\begin{cases}\text{C}\\ \text{CO}\\ \text{C}_2H(H\text{O})\text{O}\\ H_4\end{cases}$$

---

## Ueber die Hydantoinsäure.

Von Georg Herzog.

(Ann. Ch. Pharm. 136, 278.)

Zur Darstellung der Säure wurde das durch Kochen des Hydantoïns mit Barytwasser erhaltene Salz (s. Baeyer Ann. Ch. Pharm. 130, 160) in Wasser gelöst mit Schwefelsäure genau zersetzt und das Filtrat durch Concentriren auf dem Wasserbade zur Krystallisation gebracht. Die anfangs etwas gefärbte Säure wird durch ein- oder mehrmaliges Umkrystallisiren völlig weiss erhalten. Sie krystallisirt oft in $^1/_2$ Zoll langen, vierflächig zugespitzten, rhombischen Prismen und ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich. Die Analyse ergab die Formel $N_2C_3H_6O_3$.

Die Salze der Hydantoïnsäure sind alle, bis auf das Silbersalz, in Wasser leicht löslich und krystallisiren nur zum Theil.

*Hydantoïnsaures Kalium* $N_2C_3H_5KO_3$ krystallisirt über Schwefelsäure in nicht gut erkennbaren Formen.[1] Lässt man einen Tropfen der Lösung unter dem Mikroskop krystallisiren, so erkennt man leicht sechsseitige Säulen und Rhomboëder.

*Hydantoïnsaures Natrium* $N_2C_3H_5NaO_3+H_2O$ krystallisirt über Schwefelsäure in weissen, seideglänzenden, überaus leicht löslichen Nadeln, die bei 130° noch kein Wasser verlieren.

*Hydantoïnsaures Ammonium* $N_2C_3H_5(NH_4)O_3+H_2O$. Grosse, nur an dem einen Ende ausgebildete, augitartige Krystalle, welche bei längerem Verweilen über Schwefelsäure Ammoniak verlieren und ein weisses, porcellanartiges Aussehen annehmen. Das von Rheineck beschriebene wasserfreie Salz konnte nicht erhalten werden.

*Hydantoïnsaures Anilin* krystallisirt über Schwefelsäure in nadel-

---

1) Rheineck (diese Zeitschr. N. F. 1, 420) erhielt es in ziemlich grossen, rhombischen Säulen. F.

förmigen Krystallen, die beim Krystallisiren unter dem Mikroskop dem Kaliumsalz ähnliche rhomboëdrische Krystalle zeigen. Es ist noch viel unbeständiger, als das Ammoniumsalz.

*Hydantoïnsaures Magnesium* ist äusserst leicht löslich, wird durch Alkohol aus der wässrigen Lösung, wie das Baryumsalz gefällt und zeigt wie dieses keine Spur von Krystallisation, sondern trocknet immer zu einer gummiartigen, durchsichtigen Masse ein.

*Hydantoïnsaures Baryum* konnte auch bei der Darstellung aus reiner Säure nicht krystallisirt erhalten werden, obgleich das durch Alkohol ausgefällte Salz beim Rühren mit dem Glasstabe deutlich die krystallinische Beschaffenheit des Syrups erkennen liess.

*Hydantoïnsaures Silber* krystallisirt in ganz kleinen Blättchen, die keine deutliche Form erkennen lassen und sich am Licht sehr leicht schwärzen. Es ist das schwerlöslichste der Hydantoïnsäuresalze.

*Hydantoïnsaures Blei* $N_2C_3H_5PbO_3 + \frac{1}{2} H_2O$ krystallisirt über Schwefelsäure in weissen, seideglänzenden, zu Warzen vereinigten Nädelchen, ist in kaltem Wasser leicht löslich, in 90 proc. Alkohol unlöslich.

Das *Kupfer- und Manganoxydulsalz* sind syrupförmig und trocknen zu gummiartigen Massen ein.

---

## Zur Kenntniss der Kohlenwasserstoffe der Reihe $\mathrm{C}nH_{2n+2}$.

Von Carl Schorlemmer.

(Ann. Ch. Pharm. 136, 257.)

Im Zusammenhang mit seinen früher beschriebenen Versuchen (s. diese Zeitschr. N. F. 1, 243) hat der Verf. auch das Methyl-Hexyl und in Gemeinschaft mit R. S. Dale den von Letzterem aus Azelaïnsäure mit Aetzbaryt erhaltenen Kohlenwasserstoff $C_7H_{16}$ (Ann. Ch. Pharm. 132, 248) näher untersucht. Das Methyl-Hexyl wurde auf dieselbe Weise, wie früher von Würtz, dargestellt. Die geringe Menge erlaubte jedoch nur eine Feststellung der physikalischen Eigenschaften. Ausführlicher und zwar genau in derselben Weise wie früher das Aethyl-Amyl und der Heptylwasserstoff aus amerikanischem Petroleum wurde das Verhalten des Kohlenwasserstoffs aus Azelaïnsäure[1]) studirt. Die physikalischen Eigenschaften der 4 Kohlenwasserstoffe und ihrer Derivate stellt der Verf. in folgende Tabelle zusammen:

---

1) Neben diesem Kohlenwasserstoff entstanden noch mehrere andere Körper, unter denen sich ein Kohlenwasserstoff, wahrscheinlich $C_{16}H_{32}$, befand, der in kleinen, weissen, seidenglänzenden Nadeln krystallisirt, bei 41—42° schmilzt und bei 283—285° siedet.

| Formel | | aus Steinöl | aus Azelaïnsäure | Aethyl-Amyl | Methyl-Hexyl |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_7H_{16}$ | Siedep.<br>Spec. Gew. | 98°(91°)<br>0,7149(15,°5) | 100,°5<br>0,6840(20,°5) | 90,°5<br>0,6819(18,°5 | 90°<br>0,6789(19°) |
| $C_7H_{14}$ | Siedep.<br>Spec. Gew. | 96°<br>0,7383(17,°5) | 96°<br>0,7026(19°5) | 94°<br>0,7060(12°5) | |
| $C_7H_{15}Cl$ | Siedep.<br>Spec. Gew. | 149°<br>0,8965(19°) | 152°<br>0,8737(18°5) | 147°<br>0,8780(18°5) | |
| $C_7H_{16}\Theta$ | Siedep.<br>Spec. Gew. | 164,°5<br>0,8479(16°) | 165,°5 ?<br>0,8286(19°5) | 164°<br>0,8291(13°5) | |
| $\left.\begin{matrix}C_7H_{15}\\C_2H_3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta$ | Siedep.<br>Spec. Gew. | 180°<br>0,8868(19°) | 181°<br>0,8605(16°) | 179°<br>0,8707(16°5) | |

Den Siedepunct des $C_7H_{16}$ aus Petroleum fand der Verf. früher bei 98—99°, neuerdings erhielt er aber durch lange fortgesetzte Destillation des unter 100° Aufgefangenen eine grosse Menge mit dem Siedepunct 90—92°, wodurch Warren's Angabe (diese Zeitschr. N. F. 1, 668), dass im Steinöl zwei Reihen von Kohlenwasserstoffen enthalten seien, deren isomere Glieder einen Unterschied von etwa 7 in den Siedepuncten zeigen, bestätigt zu werden scheint.

Die Derivate des bei 98° siedenden Kohlenwasserstoffs unterscheiden sich von denen der isomeren ebenso, wie die ursprünglichen Kohlenwasserstoffe selbst, durch ein viel höheres spec. Gewicht, welches zum Theil von Beimischungen herrühren mag, jedoch glaubt der Verf. dass diese, wie die Analysen zeigen, nur äusserst gering und nicht von solchem Einfluss sein können.

Bestimmt verschieden sind jedenfalls Aethyl-Amyl und der Kohlenwasserstoff aus Azelaïnsäure durch ihre um 10° verschiedenen Siedepuncte und ebenso die entsprechenden Chloride, deren Siedepuncte um 5° differiren. Auch die übrigen Derivate zeigen, wenn auch geringe Unterschiede in den Siedepuncten, sowohl wie in den spec. Gewichten. Der Verf. hält diese Unterschiede für wesentliche, da auf die Reinigung die grösste Sorgfalt verwandt und Siedepuncte und spec. Gewicht mit denselben Apparaten und unter möglichst gleichen Bedingungen bestimmt wurden.

---

## Ueber das Kreosot.

Von Dr. A. E. Hofmann.

(Journ. pr. Ch. 96, 225.)

Das aus Buchenholztheer dargestellte Kreosot wurde nach v. Gorup-Besanez (Ann. Ch. Pharm. 86, 223 u. 96, 39) durch Destillation gereinigt und nur solches benutzt, welches zwischen 203 und 208° überging. Die Eigenschaften und Reactionen stimmten mit Go-

rup-Besanez' Angaben überein, nur das spec. Gewicht wurde etwas höher, = 1,075 bei 11° (nach G.-B. 1,040 bei 11°,5) gefunden. Trotz des hohen Siedepunctes hält der Verf. dieses Kreosot für identisch mit Phenol. Als er dasselbe mit sehr viel Chlorcalcium gemischt einige Tage stehen liess, war der grösste Theil zu einer Krystallmasse erstarrt. Dass das Kreosot, wie Gorup-Besanez schon bemerkte, die characteristische Reaction des Phenols mit Eisenchlorid nicht giebt, kann deswegen nicht entscheidend sein, weil nach des Verf.'s Versuchen diese Reaction nur mit ganz reinem Phenol eintritt. Durch Auflösen von Kreosot in Kalilauge und Verdunsten oder durch Auflösen von Kalihydrat in Kreosot konnte der Verf., ebenso wie Gorup-Besanez, keine krystallinische Verbindung erhalten, als aber das Kreosot mit einer ganz gesättigten Lösung von Aetzkali in warmem Wasser erhitzt wurde, bildete sich beim Erkalten eine grosse Menge perlmutterglänzender Blättchen von Phenol-Kalium, zu deren Bildung demnach eine bestimmte Menge Wasser erforderlich ist[1]. Mit metallischem Natrium konnte keine krystallisirte Verbindung erhalten werden. Das Bleisalz, ein sehr voluminöser, weisslich-blaugrauer Niederschlag, gab bei der Analyse Zahlen, welche für eine Formel PbO, $C_{12}H_7O_4$ ($C = 6$, $O = 8$) passten[2]. Mit conc. Salpetersäure bildete sich eine schwarzbraune harzige Masse, aus der durch Behandeln mit Ammoniak und wiederholtes Auflösen des anfangs braunen schmierigen Bodensatzes in siedendem Wasser kleine aber deutliche Krystalle (nitrophenessaures Ammonium?) erhalten wurden. Durch Einwirkung von Salzsäure und chlorsaurem Kali auf Kreosot erhielt Gorup-Besanez das *Hexachlorxylon* $\text{Є}_{13}H_6Cl_6\text{Θ}_3$, nach des Verf.'s Versuchen ist dieser Körper nichts weiter als unreines Chloranil. — Diese Untersuchung wurde im Laboratorium von Prof. Erdmann ausgeführt.

---

**Specifisches Gewicht der wässrigen Phosphorsäure.** Von J. Watts. Die angewandte Säure war durch Oxydation des Phosphors bereitet. Am besten eignet sich hierzu, wie früher schon Groves angab, amorpher Phosphor. Die Operation ist ganz gefahrlos und in der kürzesten Zeit ausführbar.

---

1) Die Versuche des Verf. sind leider sehr wenig beweisend, da weder das gereinigte Kreosot noch diese Kaliumverbindung analysirt wurden. Dass der Siedepunct des Kreosots 20° höher, als der des Phenols liegt, lässt der Verf. ganz unerklärt, und dass bereits von Hlasiwetz (Ann. Ch. Pharm. 106, 339) ohne Gegenwart von Wasser aus dem Kreosot eine krystallisirte Kaliumverbindung $\text{Є}_8H_9K\text{Θ}_2 + \text{Є}_8H_{10}\text{Θ}_2$ und bei Gegenwart von Wasser ein ebenfalls krystallisirtes und analysirtes Salz $\text{Є}_8H_9K\text{Θ}_2 + 2H_2\text{Θ}$ erhalten wurde, scheint dem Verf. ganz unbekannt geblieben zu sein. Ueberhaupt bezieht sich der Verf. nur auf die älteren Untersuchungen des Kreosots. Die Resultate der neueren ausführlichen Arbeiten von Hlasiwetz, welche Hugo Müller (diese Zeitschr. 1864, 703) bestätigt fand, hat derselbe augenscheinlich nicht gekannt. F.

2) Die gefundenen Zahlen stimmen annähernd mit den von Hlasiwetz bei der Analyse der Kreosot-Bleiverbindung erhaltenen überein. F.

| Spec. Gew. bei 15,5° | % $PO_5$ | Spec. Gew. | % $PO_5$ | Spec. Gew. | % $PO_5$ | Spec. Gew. | % $PO_5$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,508 | 49,60 | 1,376 | 39,66 | 1,257 | 29,16 | 1,124 | 15,64 |
| 1,492 | 48,41 | 1,369 | 39,21 | 1,247 | 28,24 | 1,113 | 14,33 |
| 1,476 | 47,10 | 1,356 | 38,00 | 1,236 | 27,30 | 1,109 | 13,25 |
| 1,464 | 45,63 | 1,347 | 37,37 | 1,226 | 26,36 | 1,095 | 12,18 |
| 1,453 | 45,38 | 1,339 | 36,74 | 1,211 | 24,79 | 1,081 | 10,44 |
| 1,442 | 44,13 | 1,328 | 36,15 | 1,197 | 23,23 | 1,073 | 9,53 |
| 1,434 | 43,95 | 1,315 | 34,82 | 1,185 | 22,07 | 1,066 | 8,62 |
| 1,426 | 43,28 | 1,302 | 33,49 | 1,173 | 20,91 | 1,056 | 7,39 |
| 1,418 | 42,61 | 1,293 | 32,71 | 1,162 | 19,73 | 1,047 | 6,17 |
| 1,401 | 41,60 | 1,285 | 31,94 | 1,153 | 18,81 | 1,031 | 4,15 |
| 1,392 | 40,86 | 1,276 | 31,03 | 1,144 | 17,89 | 1,022 | 3,03 |
| 1,384 | 40,12 | 1,268 | 30,13 | 1,136 | 16,95 | 1,014 | 1,91 |
| | | | | | | 1,006 | 0,79 |

Die quantitative Bestimmung der Phosphorsäure in diesen Lösungen geschah durch Glühen mit Bleioxyd. Käufliche Bleiglätte ist hierzu nicht anwendbar. Der Verf. stellte aus Mennige Bleisuperoxyd dar und verwandelte Letzteres durch Glühen in Bleioxyd. (Chem. News. Nr. 305, 160.)

---

**Ueber die Ausscheidung der Kynurensäure im Hundeharn.** Von C. Voit und L. Richter. — 100 CC. Hundeharn wurden mit 4 CC. conc. HCl versetzt und nach 48 Stunden die abgeschiedene Säure auf einem gewogenen Filter abfiltrirt. Die folgenden Zahlen sind das Mittel von 53 Bestimmungen.

| Nahrung. Fleisch. Gramm | Nahrung. Zusatz. Gramm | Harnstoff täglich. Gramm | Kynurensäure täglich. Gramm |
|---|---|---|---|
| 0 | — | 19,98 | 0,397 |
| 0 | 300 Fett | 16,11 | 0,349 |
| 350 | — | 29,20 | 0,675 |
| 480 | — | 35,28 | 0,670 |
| 800 | — | 61,62 | 1,106 |
| 800 | 100—400 Stärke | 54,47 | 0,812 |
| 1500 | — | 104,90 | 1,735 |
| 1500 | 3 Glaubersalz | 108,27 | 1,790 |
| 2000 | — | 142,20 | 1,898 |

Im Hundeharn ist demnach beständig Kynurensäure enthalten. Die Ausscheidung derselben wird durch Fett und Kohlenhydrate verringert, Glaubersalz ist aber den Beobachtungen Seegen's (Berichte der Wiener Akad. 49, 24) entgegen, ohne allen Einfluss darauf. Durch die Murexidprobe konnten in der Kynurensäure nur Spuren von Harnsäure nachgewiesen werden, nur bei starker Fleischkost traten deutliche Mengen davon auf.
(Zeitschr. f. Biologie 1, 315.)

---

**Bemerkungen zu der Notiz von Moutier und Dietzenbacher „über eine neue Eigenschaft des Schwefels".** Von A. Keller. Bei Wiederholung der Versuche von Moutier und Dietzenbacher (s. diese Zeit-

schr. N. F. 1, 520) fand der Verf. die Angaben derselben nicht bestätigt. Beim Zusammenschmelzen von Schwefel mit Jod, Campher, Paraffin, Terpentinöl oder Kienruss wurde stets eine rasch und spröde werdende Masse erhalten, nur als die geschmolzene Masse in einem sehr feinen Strahl auf eine sehr kalte Porzellanplatte oder besser in Wasser gegossen wurde, blieb sie lange Zeit weich und plastisch, aber so verhält sich bekanntlich der Schwefel für sich auch. Der Verf. glaubt desshalb, dass Moutier und Dietzenbacher eine Erscheinung, die, wie lange bekannt, eine Folge der plötzlichen Abkühlung ist, mit Unrecht dem Einflusse der Beimengungen zuschreiben. Dass ein grosser Theil des so behandelten Schwefels in Schwefelkohlenstoff unlöslich ist, hat auch durchaus nichts Auffallendes, da es ebenfalls seit lange bekannt ist, dass der durch Eingiessen in Wasser dargestellte weiche Schwefel ziemlich grosse Quantitäten von amorphem Schwefel enthält, welcher vollständig unlöslich in Schwefelkohlenstoff ist.
(Bull. de la soc. chim. Nov. 1865, 346.)

---

**Ueber den Wassergehalt des Goldoxydhydrats.** Von G. C. Wittstein. Das Goldoxydhydrat wurde nach Pelletier's Verfahren mit Magnesia und Salpetersäure dargestellt. Unter der Luftpumpe neben Chlorcalcium getrocknet verlor es bei 100° eine der Formel $AuO_3+3HO$ entsprechende Menge Wasser. (Wittst. Vierteljahresschr. 1866, 21.)

---

**Ueber die Ursache der allmählichen Gewichtsabnahme der Platintiegel beim Glühen.** Von Demselben. Der Verf. glaubt, dass diese Gewichtsabnahme durch einen Gehalt des Platins an Osmium verursacht werde, da er bei der Verarbeitung von Feilspänen, die bei der Anfertigung künstlicher Gebisse erhalten waren und von Bruchstücken alter Gebisse einen Platinsalmiak erhielt, der beim Glühen Osmiumsäure abgab.
(Wittst. Vierteljahresschr. 1866, 14.)

---

**Vorläufige Notiz über Rhoeadin.** Von O. Hesse. Bei der Untersuchung der Samenkapseln von Papaver Rhoeas auf Morphin erhielt der Verf. anstatt dessen ein anderes Alkaloïd, *Rhoeadin*, welches aus Aether in weissen Prismen krystallisirt, sich auch in Alkohol, Wasser und basischen Flüssigkeiten löst, fast geschmacklos ist und aus seinen Salzlösungen durch Ammoniak in weissen, krystallinisch werdenden Flocken, durch Quecksilberchlorid weiss, amorph, durch Goldchlorid gelb gefällt wird. Von Säuren wird es schon in der Kälte nach kurzer Zeit zersetzt, wobei sich die Lösung prachtvoll purpurroth färbt und das anfangs farblose Alkaloïd sich in eine braune amorphe Masse verwandelt. Das Rhoeadin kommt auch in jedem bessern Opium vor, nur lässt es sich daraus nicht rein abscheiden. Wahrscheinlich steht es zu Merk's Porphyroxin in naher Beziehung.
(Ann. Ch. Pharm. Suppl. 4, 50.)

---

**Darstellung von reiner Aetzkali- und Aetznatronlauge.** Von Dr Graeger. Hat man ein kohlensaures Alkali, welches so weit rein ist, dass es nur noch kleine Mengen von Chlor enthält, so setzt man der Auflösung desselben eine entsprechende Menge kohlensaures Silber zu, erwärmt damit, filtrirt und macht das Filtrat durch gebrannten Marmor kaustisch. Zur Filtration der Lauge bedient der Verf. sich eines Marmorfiltrums. In die Oeff-

nung eines Glastrichters werden zunächst einige Stücke groben Marmors und auf diese feineres Marmorpulver gelegt, dann mit Wasser so lange abgespült, bis dieses alles Feinere fortgenommen hat und klar abfliesst. Die Filtration hierdurch geht ungemein rasch von Statten, man erhält eine vollkommen wasserhelle Lauge und man braucht nicht zu fürchten, dass das Aetzkali dem Marmor Kohlensäure entziehe. (Journ. pr. Ch. 96, 168.)

---

**Darstellung von übermangansaurem Kali.** Von Demselben. Bei der Darstellung des übermangansauren Kalis nach der von Wöhler angegebenen und von Gregory abgeänderten Methode, wendet der Verf. statt des Braunsteins, der in seiner Zusammensetzung den grössten Schwankungen unterliegt und schwer zu einem genügend feinen Pulver zu zerreiben ist, mit Vortheil das Manganoxyd an, wie man es durch Glühen von kohlensaurem Manganoxydul erhält. Letzteres wird gleichsam als Nebenproduct bei der Chlorbereitung gewonnen. Die rückständige, sehr saure Flüssigkeit wird zuerst nur mit so viel kohlensaurem Natron versetzt, bis sie farblos geworden und alles Eisen ausgefällt ist, dann abfiltrirt und durch kohlensaures Natron das Mangan niedergeschlagen. Hat man vorher die Flüssigkeit gehörig verdünnt und wieder stark angesäuert, so fällt fast reines kohlensaures Manganoxydul, fast ohne allen Kalk und Magnesia. Der Niederschlag wird ausgewaschen und geglüht. Das geeignetste Verhältniss ist: 130 Th. Manganoxyd, 100 Th. chlors. Kali und 184 Th. Kalihydrat. Es ist von wesentlichem Einfluss auf die Ausbeute, dass das Kalihydrat möglichst kohlensäurefrei ist. (Journ. pr. Ch. 96, 169.)

---

**Darstellung des Siliciums auf electrolytischem Wege und des Siliciumcers.** Von F. Ullik. Zunächst wurde Fluorkalium mit Flusssäure und Ceroxydul eingedampft und zu einer klaren Flüssigkeit geschmolzen, eine Verbindung entstand nicht, da Wasser alles Fluorkalium aus der Schmelze auszog und Fluorcer zurückliess. Aus der in einem Porzellantiegel geschmolzenen Masse scheidet ein electrischer Strom (8 Bunsen'sche Elemente) am + Pol ein Gas, am — Pol Kalium und ein nach dem Waschen schwarzes Pulver ab, das unlöslich in Säuren ist und mit röthlicher Flamme zu einem gelblichen Pulver, das mit schwarzen Theilchen gemischt ist, verbrennt. Diese Verbindung war SiCe (Si = 14; Ce = 46). Das Si stammte aus dem Tiegel.

Fluorkieselkalium mit Fluorkalium geschmolzen und dem electrischen Strom ausgesetzt, gab Ka und amorphes Si das durch Kochen mit Schwefelsäure gereinigt wurde. Es oxydirte sich beim Glühen nur theilweise und wurde von Fluorwasserstoffsäure angegriffen; von Cl in Chlorsilicium verwandelt und reines kohlensaures Natron löste es als kieselsaures Natron auf. (Akad. z. Wien 1865, 115.)

---

**Ueber feine Zertheilung des Phosphors.** Von H. Schiff. Blondlot[1] hat vor Kurzem gefunden, dass concentrirtere Lösungen von Zucker und verschiedenen Salzen zur Pulverisirung des Phosphors sehr geeignet seien und er ist der Meinung, dass es lediglich die grössere Dichtigkeit sei, welche die Flüssigkeiten dazu geeignet macht und dass auch bei Böttger's Methode der Urin oder die Harnstofflösung nur durch ihre Dichtigkeit wirke. Der Verf. schliesst aus seinen Versuchen in dieser Richtung

1. dass zwar in vielen Fällen, aber nicht immer die Wirksamkeit der Flüssigkeiten von ihrer Dichte abhänge,

---

1) Journ. de Pharm. [4] 1, 72.

2. dass die Natur der Flüssigkeiten, auch wenn die Dichte geringer als die des Wassers ist, von Einfluss sein kann, so sind z. B. Alkohol, Holzgeist und verdünntes Aceton geeigneter, als Wasser,

3. dass die Viscosität von erheblichem Einfluss ist, auch bei Lösungen von geringer Dichte. Die Zertheilung gelingt sehr gut mit verdünnten Lösungen von arabischem Gummi, Dextrin, Leim und mit dünnem Stärkekleister, wenngleich diese Substanzen für die Praxis nicht empfohlen werden können, da der fein zertheilte Phosphor leicht etwas organische Substanz chemisch oder mechanisch mit sich niederreisst,

4. dass Flüssigkeiten, in welchen eine schwache Gasentwicklung stattfindet, besonders gut geeignet sind. Es umkleiden sich dann die Phosphorpartikelchen mit einer dünnen Gasschicht, welche den Contact erschwert oder verhindert und dadurch das Pulverisiren begünstigt. Darauf ist die Wirksamkeit des Harns zurückzuführen und deshalb eignen sich auch verdünnte Lösungen von Carbonaten, namentlich Ammoniumcarbonat, welche durch die Säuren des Phosphors langsam zersetzt werden, und auch nicht zu gesättigtes kohlensäurehaltendes Wasser sehr gut dazu.

Schliesslich macht der Verf. noch darauf aufmerksam, dass nur gereinigter wasserheller Phosphor, nicht aber ein solcher, welcher beim Schmelzen gelbe Häute oder Flocken lässt, sich zur Darstellung eines sehr feinen Pulvers eignet. (Ann. Ch. Pharm. Suppl. 4, 37.)

---

**Ueber amorphe Kieselerde** (amorphe Kieselsäure vom spec. Gew. 2,6). Von G. Jenzsch. Durch die Untersuchung von Cacholong wurde der Verf. darauf geführt die durch Verwitterung aus krystallisirter Kieselsäure hervorgegangene amorphe Kieselsäure weiter zu untersuchen. Er fand ihr *spec. Gew.* = 2,6. Auch glaubt er, dass Opal beim Verwittern gleiche Kieselsäure liefert. Da nach Graf Schaffgotsch (Pogg. Ann. 68, 147) und nach Ch. Deville's Schmelzversuchen (Compt. rend. 40, 769) die amorphe Kieselsäure das spec. Gew. 2,2 hat, so hält der Verf. seine amorphe Kieselsäure vom spec. Gew. 2,6 für eine neue Art und nennt sie Kiesel*erde*. Diese amorphe Kieselerde hat sonst alle Eigenschaften der gewöhnlichen amorphen Kieselsäure. (Pogg. Ann. 126, 497.)

---

**Darstellung von Indium.** Von Kachler u. Schrötter. In einer Blende von Schönfeld bei Schlaggenwald wurde Indium aufgefunden. Es genügen wenige Gramme dieser Blende, um darin das seltene Metall nachzuweisen. Die genannte Blende kommt in demselben Steatit vor, in welchem sich auch der Zinnstein von Schönfeld und Schlaggenwald findet. Prof. Schrötter macht ferner die Mittheilung, dass er in letzter Zeit die Gewinnung des Indiums noch bedeutend vereinfacht habe, indem er die geröstete Blende nicht mit Salzsäure, wie bisher, sondern mit Schwefelsäure aufschliesst und dann unmittelbar das Indium aus der Lösung mittelst Zink durch partielle Fällung abscheidet. Die weitere Reinigung des Metalles ist dann, da die Hauptmasse der fremden Metalle entfernt wurde, bedeutend erleichtert. Bei diesem Verfahren ist es jedoch nothwendig, dass die geröstete Blende fein geschlämmt angewendet werde. (Akad. z. Wien, Sitzungsbr. 1865, 192.)

---

**Ueber die Bestimmung des spec. Gewichtes fester Körper.** Von J. Persoz. Bei löslichen oder leicht zersetzbaren Verbindungen ist die gewöhnliche Methode der Bestimmung des spec. Gew. oft mit grossen Schwierigkeiten verknüpft. Der Verf. umgeht dieselben indem er direct das Volumen des gewogenen Körpers misst. Der Verf. benutzt dazu Glaskolben mit eingeschliffenen Stöpseln oder mit Metallfassung und Hahn, deren Rauminhalt durch Ausmessen mit Wasser oder Quecksilber genau bestimmt ist.

Der Kolben wird zunächst genau tarirt, dann mit der zu untersuchenden Substanz fast ganz gefüllt und wieder gewogen. Man befestigt dann auf den Glaskolben ein trichterförmiges Gefäss von Kautschuck, dass mit Wasser gefüllt ist, setzt auf die Mündung des Glaskolbens ein ebenfalls mit Wasser gefülltes, getheiltes Rohr und öffnet nun den Glaskolben. Die noch in demselben befindliche Luft steigt in die Glasröhre, welche man nachher abhebt und in einen mit Wasser gefüllten Cylinder taucht und abliest. Die Differenz dieses Volumens und des ursprünglichen Volumens im Kolben giebt den Rauminhalt des untersuchten Körpers an. — Bei Fettkörpern u. dergl., die sich schwer oder gar nicht benetzen, wendet man statt des Wassers Alkohol oder schwache Essigsäure an. — Bei Körpern, welche auf Wasser schwimmen, z. B. Samen, wendet der Verf. Hähne an, die innen mit einem dünnen Metallgewebe versehen sind.

Nach obigem Verfahren fand der Verf. das spec. Gew. des krystallisirten Salpeters = 2,02, das des geschmolzenen Salpeters = 2,58, des Chlorstrontiums = 3,37. (Dingler's polyt. Journ. 178, 367.)

---

**Ueber die quantitative Bestimmung der Phosphorsäure bei Gegenwart von Thonerde.** Von F. Knapp. Bei der Untersuchung der Karoline von Passau wollte der Verf. die Phosphorsäure, deren Gegenwart durch molybdänsaures Ammoniak nachgewiesen war, quantitativ nach der Methode von W. Mayer (Ann. Ch. Pharm. 101, 164) bestimmen, die sich bekanntlich darauf gründet, dass die Weinsäure die Fällung von Thonerde und Eisenoxyd durch Ammoniak verhindert. Trotzdem aber, dass der Verf. genau nach der Vorschrift Mayer's verfuhr, entstand nicht die geringste Spur von phorphorsaurer Ammoniak-Magnesia und auch auf nachherigem Zusatz von phosphorsaurem Natron trat keine Fällung ein. Um zu prüfen ob der Gegenwart der Thonerde, die 30–40 Procent des Karolins ausmacht, das Fehlschlagen der Methode zuzuschreiben sei, vermischte der Verf. eine Lösung von Chloraluminium und eine andere von Eisenchlorid, jede gesondert, mit einer hinreichenden Menge der Mayer'schen Flüssigkeit (15 Grm. Weinsäure, 6 Grm. schwefelsaure Magnesia, 16,5 Grm. Chlorammonium) und fügte darauf zu jeder phosphorsaures Natron. Aus der Eisenlösung fiel sogleich das krystallinische Doppelsalz aus, die Chloraluminiumlösung aber blieb selbst nach mehrtägigem Stehen an einem mässig warmen Orte vollständig klar. Bei Gegenwart von Thonerde kann demnach die Phosphorsäure in alkalischer Flüssigkeit mit Hülfe von Weinsäure nicht als Phosphorsäure-Ammoniak-Magnesia bestimmt werden. Die Thonerde scheint sogar Aequivalent für Aequivalent zu wirken, weil die Menge des sich bildenden Doppelsalzes von der Menge der in der Lösung befindlichen Thonerde abhängt. Ist die letztere im Ueberschuss vorhanden, so bleibt die Fällung gänlich aus. (Zeitschr. anal. Ch. 4, 151.)

---

**Ueber das Verhalten phosphorsaurer Salze gegen Kobaltlösung auf der Kohle.** Von K. Kraut. Die Angabe in den Lehrbüchern, dass phosphorsaure und borsaure Salze mit Kobaltlösung ein blaues Glas liefern, bedarf einer Einschränkung, nur die halbphosphorsauren, aber nicht die drittelphosphorsauren Salze zeigen dies Verhalten. Auf des Verf. Veranlassung hat L. Schaper folgende Salze in dieser Hinsicht untersucht. *Halbphosphorsaurer Kalk* zeigt mit sehr wenig Kobaltlösung befeuchtet und wieder geglüht eine blassrothe, beim Zusammensintern matter werdende Färbung. Grössere Mengen Kobalt färben violett, endlich blau mit einem Stich ins Violette. *Phosphorsaure Ammoniak-Magnesia* verhält sich ebenso, nur ist die Färbung etwas dunkler und zieht auch bei wenig Kobalt ins Violette. *Halbphosphorsaurer Strontian* wird auch bei wenig Kobalt blau mit einem Stich ins Violette und schmilzt leichter als das Kalksalz, wobei die Farbe an Intensität zunimmt. *Halbphosphorsaurer Baryt* zeigt fast das

Verhalten des Strontians, wird aber reiner blau und schmilzt schwieriger. *Halbphosphorsaures Zink* schmilzt für sich zu einer klaren, beim Erkalten emailartig werdenden Perle. Nach Zusatz von Kobaltlösung und anhaltendem Blasen bleibt sie beim Erkalten klar und ist röthlich violett, bei mehr Kobalt blau ins Violette. Das Auftreten des Zinkbeschlages wird durch die Anwesenheit der Phosphorsäure nicht verhindert. *Phosphorsaure Metazinnsäure* wird blauviolett. Die *drittelphosphorsauren Salze von Baryt, Strontian und Kalk* werden grau bis grauschwarz nur das Natronsalz wird blau, mengt man dieses aber mit dem Kalksalz so wird die Probe ebenfalls grau. Peruguano liefert eine blaue, Baker-Guano und Sombrerit eine graue Masse. (Zeitschr. anal. Ch. 4, 166.)

---

**Verhalten des Curcumapapiers gegen Borsäure und Zirkonerde.** Von Demselben. Beide Körper röthen bekanntlich das Curcumapapier, aber das mit Zirkonerde geröthete wird nach dem Trocknen mit sehr verdünnter Natronlauge nicht blau, wie das mit Borsäure geröthete. Fluorborkalium röthet nach dem Zusatz von Säuren Curcumapapier wie andere Borverbindungen, Fluorzirkonkalium röthet nur sehr wenig und nur am Rande deutlich. (Zeitschr. anal. Ch. 4, 168.)

---

**Jodbestimmung mit Hülfe von Chlorsilber.** Von Demselben. Um den Jodgehalt in den jodwasserstoffsauren Salzen organischer Basen zu bestimmen, digerirt der Verf. die Lösung derselben einige Minuten mit einer bekannten Menge Chlorsilber und bestimmt das Jod indirect durch die Gewichtszunahme des letzteren. Dieser Weg bietet den Vortheil, dass die ablaufende Lösung des salzsauren Salzes ohne Weiteres zur Darstellung anderer Verbindungen benutzt werden kann, was bei kostspieligem Material nicht ohne Bedeutung ist. (Zeitschr. anal. Ch. 4, 167.)

---

**Ueber die Bestimmung des Kohlenstoffs im Stahl.** Von W. Weyl. Bei der Analyse von Stahl hat L. Rinman nach der Methode des Verf., welche im Wesentlichen darin besteht, dass das Eisen auf electrolytischem Wege in Lösung gebracht wird, keine gute Resultate erhalten können (Zeitschr. anal. Ch. 3, 337). Die Ursache davon liegt, wie der Verf. glaubt, darin, dass bei Rinman's Versuchen Kohlenstoff und Wasserstoff im status nascendi in unmittelbaren Contact zu einander getreten sind, denn bei der Electrolyse des Stahls scheidet sich der Kohlenstoff in äusserst fein vertheiltem Zustande ab und bleibt nicht, wie beim Spiegeleisen als fest zusammenhängende Masse zurück, sondern löst sich vom positiven Pol ab und folgt der mechanisch schiebenden Wirkung des Stromes nach dem negativen Pole, wo er sich theilweise absetzt, theilweise aber mit dem Wasserstoff zusammentritt und als Kohlenwasserstoff entweicht. Es lässt sich dies aber sehr leicht durch eine zwischen die Pole geschobene poröse Scheidewand verhindern. Der Verf füllt zu dem Zwecke ein Becherglas zur Hälfte mit verdünnter Salzsäure und senkt in diese einen Glascylinder ein, der unten durch Blase verschlossen und bis auf eine mit der umgebenden Flüssigkeit gleiche Höhe ebenfalls mit verdünnter Salzsäure gefüllt ist. Der Cylinder enthält die positive Electrode, der äussere Raum das als negative Electrode dienende Platinblech.

Mit Genauigkeit lässt sich der Kohlenstoff auch durch Auflösen des Eisens in verdünnter Säure bei Gegenwart eines leicht zu reducirenden Körpers, wie Chromsäure, bestimmen. Eine in der Kälte gesättigte Lösung von chromsaurem Kali, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und mit so viel Schwefelsäure versetzt, als zur Sättigung des Kalis, des resultirenden Chrom- und Eisenoxyds erforderlich ist, löst das in sie eingesenkte

Eisen ohne Gasentwicklung auf und es erfolgt hier die Lösung ebenso rasch, wie durch Electrolyse, doch bleibt eine ausserordentlich eisenhaltige Kohle, offenbar eine chemische Verbindung beider Körper, zurück, die sehr weich, stark abfärbend und metallisch glänzend, wie fein gepulverter Graphit ist, und sich, wenn Stahl angewandt worden ist, in Salzsäure unter lebhafter Wasserstoff- und Kohlenwasserstoffentwicklung klar auflöst. Dies Verfahren ist besonders bei Stahl und weissem Eisen anwendbar, beim Spiegeleisen wurde stets eine schwache Wasserstoff- und Kohlenwasserstoffentwicklung beobachtet, die aber durch Anwendung einer concentrirteren Chromsäurelösung möglicher Weise auch vermieden werden kann.

(Zeitschr. anal. Ch. 4, 157.)

---

**Zur Bestimmung des Kohlenstoffs im Stahl.** Von Ludwig Rinman. Wenn ein Stück ungehärteter Stahl in Salzsäure von 1,12 spec. Gew. unter Erhitzung aufgelöst und dann das Kochen noch etwa eine halbe Stunde fortgesetzt wird, so bleibt kein kohliger Rückstand, wird dagegen derselbe Stahl ohne Erwärmung langsam gelöst, so entsteht ein kohliger Rückstand, der durch Kochen nicht verschwindet. Gehärteter Stahl liefert keinen Rückstand, wie schon Caron (Jahresber. 1863, 263) fand. Mit verdünnter Schwefelsäure (1:5) erhält man beinahe dieselben Resultate, doch scheint es, als müsste das Lösen rascher geschehen, wenn aller Kohlenstoff als Kohlenwasserstoff entweichen soll. (Zeitschr. anal. Ch. 4, 159.)

---

**Ueber die Anwendung des doppelt-schwefelsauren Natrons zur Analyse, namentlich von Thonerde-Mineralien.** Von L. Smith. Das Aufschliessen vieler Mineralien mit *doppelt-schwefelsaurem* Kali hat den Nachtheil, dass sich oft ein in Wasser und Säuren unlösliches Thonerde-Kali-Doppelsalz absetzt. Nur durch Kalilauge kann dieses Salz in Lösung gebracht werden. Alle diese Umstände vermeidet man, wenn man sich in diesen Fällen des *doppelt-schwefelsauren Natrons* bedient. Zu analytischen Zwecken stellt man sich letzteres dar durch Lösen von Soda oder Glaubersalz in überschüssiger Schwefelsäure und Abdampfen in einer Platinschale, bis eine mit dem Glasstab herausgenommene Probe erstarrt.

(Sillim. Amer. Journ. [2] 40, 248.)

---

**Bequemes Amalgamiren der Zinkplatten.** Von B. W. Gibsone. In eine flache Schale giesst man 2 Unzen rohe Salzsäure, 1 Drachme einer gesättigten Sublimatlösung und 1/2 Unze Quecksilber. Die Zinkplatten werden ohne weiteres in die Flüssigkeit getaucht und das Quecksilber mit einer Zahnbürste darauf gerieben. Das überschüssige Quecksilber muss man gut ablaufen lassen, weil die Zinkplatten sonst sehr spröde werden.

(Chem. News. Nr. 311, 242.)

---

**Ueber die Einwirkung des Thalliums auf einige Metalllösungen.** Von Walter C. Reid. Thallium in eine Lösung von salpeter-, schwefel- und essigsaurem *Kupfer* getaucht, scheidet metallisches Kupfer ab. Aus einer *Silber*lösung wird Silber, aus einer *Gold*lösung metallisches Gold gefällt. *Quecksilber* wird aus der Lösung des schwefelsauren Oyxdes in Kügelchen, *Blei* aus Bleizuckerlösung als eine krystallinische Masse auf dem Thallium gefällt, wie Thallium selbst durch Zink. In einer Lösung von *salpetersaurem Kobalt* bedeckt sich das Thallium mit einer blauen Schicht, die an der Luft grün wird. (Chem. News. Nr. 311, 242.)

---

# Mittheilungen

von Professor Kolbe in Leipzig.

**I. Einwirkung der Alkohole auf dreifach Chlorphosphor.** Von N. Menschutkin. — Absoluter Alkohol bewirkt beim Eintröpfeln in die äquivalente Menge von dreifach Chlorphosphor eine lebhafte Reaction, es bildet sich neben viel Salzsäuregas als Hauptproduct eine Verbindung von der Zusammensetzung: $P(C_4H_5O_2)Cl_2$, d. i. Oxyäthylphosphorchlorür.

$$PCl_3 + C_4H_5O.HO = P(C_4H_5O_2)Cl_2 + HCl.$$

Diese Verbindung ist eine bei 117° C. siedende, in Wasser untersinkende, dem dreifach Chlorphosphor ähnlich riechende Flüssigkeit. Sie wird durch Wasser leicht zersetzt in Alkohol und wässrige phosphorige Säure. Brom verwandelt sie, bei behutsamen Eintragen, in Phosphoroxychlorbromid und Bromäthyl:

$$P(C_4H_5O_2)Cl_2 + 2Br = (PO_2)Cl_2Br + C_4H_5Br.$$

Ersteres ist ein bei 136° C. siedendes, schweres, sich ganz wie Phosphoroxychlorid verhaltendes Liquidum.

Durch gleiche Behandlung des Butylalkohols mit dreifach Chlorphosphor hat Menschutkin das *Oxybutylphosphorchlorür*: $P(C_8H_9O_2)Cl_2$ als wasserhelle, bei 155° C. siedende Flüssigkeit erhalten, die sich der entsprechenden Aethylverbindung ganz ähnlich verhält.

Das aus dreifach Chlorphosphor und Amylalkohol gewonnene *Oxyamylphosphorchlorür*: $P(C_{10}H_{11}O_2)Cl_2$ siedet bei 173° C. Sein Geruch erinnert an den von dreifach Chlorphosphor und Chloramyl. Gegen Wasser und Brom verhält es sich wie die Aethyl- und Butylverbindung.

**II. Neue Reihe organischer Schwefelverbindungen.** Von Alex. Saytzeff. — Nachdem v. Oefele gezeigt hat, dass einfach Schwefeläthyl durch rauchende Salpetersäure zu Diäthylsulfon: $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}S_2O_4$ oxydirt wird, liegt es nahe zu erwarten, dass man aus den entsprechenden Schwefel-Verbindungen anderer Alkoholradicale dem Diäthylsulfon analog zusammengesetzte Körper erhalten werde. Saytzeff's in dieser Richtung angestellte Versuche zeigen indess, dass einfach Schwefelamyl, einfach Schwefelbutyl und Schwefelamyl-äthyl bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure *nur zwei* Atome Sauerstoff aufnehmen.

Einfach Schwefelamyl: $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}S_2$ löst sich beim Eintropfen in rauchende Salpetersäure unter lebhafter Wärmeentwickelung leicht auf, und bei nachherigem Vermischen mit Wasser scheidet sich ein leichtes Oel ab, welches nach vollständiger Entfernung der Säure krystallinisch erstarrt. Diese Substanz ist *Diamylschwefeloxyd*: $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}S_2O_2$. Dasselbe krystallisirt in sternförmig gruppirten Nadeln.

ist in Alkohol und Aether leicht löslich, in Wasser unlöslich, wird auch von Salpetersäure und Schwefelsäure gelöst, aber durch Wasser daraus unverändert wieder abgeschieden. Es lässt sich nicht unzersetzt destilliren.

*Dibutylschwefeloxyd*: $\left.\begin{matrix}C_8H_9\\C_8H_9\end{matrix}\right\}S_2O_2$ wird auf gleiche Weise durch Oxydation von einfach Schwefelbutyl mit rauchender Salpetersäure gewonnen. Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei — 16° C. zu einer noch unter 0° C. schmelzenden krystallinischen Masse erstarrt. Dasselbe ist ebenfalls nicht unzersetzt destillirbar, wird von Alkohol und Aether leicht, von Wasser nicht gelöst.

*Amyl-äthylschwefeloxyd*: $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\C_4H_5\end{matrix}\right\}S_2O_2$. — Schwefelamyl-äthyl, aus Amylnatriummercaptid und Jodäthyl dargestellt, wird von rauchender Salpetersäure gleichfalls unter lebhafter Reaction leicht oxydirt. Das gebildete Amyl-äthylschwefeloxyd ist bei gewöhnlicher Temperatur ein dickes, in Wasser unlösliches, mit Alkohol und Aether leicht mischbares Liquidum, welches bei etwa — 16° C. krystallinisch erstarrt. Es lässt sich gleichfalls nicht ohne Zersetzung destilliren.

Keins jener drei Oxydationsproducte hat sich höher oxydiren lassen wollen. Durch Behandlung mit Zink und Schwefelsäure werden sie leicht wieder zu den sauerstofffreien Schwefelverbindungen reducirt, aus denen sie hervorgegangen sind.

A. Saytzeff behält sich vor, das Verhalten des einfach Schwefelmethyls gegen rauchende Salpetersäure zu untersuchen.

**III. Ueber Untersalpetersäure.** Von Dr. Nylander aus Lund. — Das bei Oxydation von arseniger Säure mit Salpetersäure auftretende rothe Gas wird allgemein für salpetrige Säure gehalten. Nylander hat bei Anwendung von arseniger Säure in Stücken und einer Salpetersäure von 1,38 spec. Gew. jenes Gas unter Vermeidung von Körken zuerst durch ein mit geschmolzenem salpetrigsaurem Kali gefülltes Gefäss und dann durch ein U förmig gebogenes Rohr geleitet, welches auf — 16° C. abgekühlt war. Es condensirt sich darin vollständig zu einer bei — 16° C. schön blauen, bei gewöhnlicher Temperatur grünblauen Flüssigkeit, welche durch völlig entwässerten Kupfervitriol getrocknet, bei — 35 C. nicht farblos wurde, auch nicht völlig erstarrte, sondern an der Glaswand nur eine helle Krystallrinde absetzte. Sie siedet bei + 13° C. Die bei 100° C. bebestimmte Dampfdichte ergab die Zahl 1,66. Durch mehrere Analysen wurden Sauerstoff und Stickstoff direct bestimmt, und dabei Zahlen erhalten, welche in Uebereinstimmung mit der gefundenen Dampfdichte auf die Zusammensetzung der Untersalpetersäure passen.

Das aus arseniger Säure und Salpetersäure gebildete Gas ist also nicht salpetrige Säure, sondern Untersalpetersäure. Es wird, auch nach dem Erhitzen auf 100° C., von Kalilauge vollständig absorbirt. Mit metallischem Quecksilber verbindet es sich unter beträchtlicher

Volumverminderung und unter Bildung eines farblosen, an der Luft roth werdenden Gases zu salpetrigsaurem Quecksilberoxydul.

Die von Nylander beobachtete Siedetemperatur jener Untersalpetersäure und ihre Eigenschaften bei niederer Temperatur weichen von den bisherigen Angaben über die Eigenschaften der Untersalpetersäure andern Ursprungs so beträchtlich ab, dass eine vergleichende neue Untersuchung wünschenswerth erscheint.

**IV.** J. Küpfer aus Solothurn hat beobachtet, dass durch vorsichtige Behandlung von xanthogensaurem Kali mit Salpetersäure die Xanthogensäure unter Aufnahme von 1 At. Sauerstoff in die Aethyl-Dioxysulfocarbonat genannte krystallinische Verbindung umgewandelt wird, welche Desains durch Behandlung des xanthogensauren Kali's mit Jod zuerst dargestellt hat:

$$\left.\begin{matrix} KO \\ C_4H_5O \end{matrix}\right\} C_2S_4 + 2(HO.NO_5) = KO.NO_5 + C_4H_5O.(C_2S_4)O + NO_4 + 2HO.$$

Man kann nach jenem Verfahren das Aethyldioxysulfocarbonat leicht in reichlicher Menge gewinnen.

---

# Ueber einen zuckerähnlichen Körper aus Benzol.

Von L. Carius.

(Ann. Ch. Pharm. 136, 323.)

*Trichlorhydrin der Phenose.* Das Benzol verbindet sich direct mit Unterchlorigsäurehydrat nach der Gleichung:

$$\text{Є}_6H_6 + \left(\Theta\left\{\begin{matrix} Cl \\ H \end{matrix}\right.\right)_3 = \begin{matrix} O_3 \\ Cl_3 \end{matrix}\left\{\begin{matrix} \text{Є}_6H_6 \\ H_3 \end{matrix}\right.$$

Diese Addition findet nur dann leicht statt, wenn man das Benzol in eine conc. Lösung von Unterchlorigsäurehydrat bringt, aber dann wird der grössere Theil des Benzols anderweitig zersetzt. Die besten Resultate erhielt der Verf. bei Anwendung von 216 Grm. Quecksilberoxyd in etwa 1 Liter Wasser und 26 Grm. Benzol, es bildeten sich gegen 6 Grm. Trichlorhydrin. Die unterchlorige Säure wird in Eiswasser abgekühlt, das Benzol zugesetzt, stark geschüttelt und dies oft wiederholt, bis nach 2 Tagen etwa die unterchlorige Säure verschwunden ist. Die Lösung wird dann filtrirt, mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, mit Kochsalz gesättigt und wiederholt mit Aether geschüttelt. Das Trichlorhydrin bleibt nach dem Abdestilliren des Aethers als farblose, dicke Flüssigkeit zurück, aus der sich bei niederer Temperatur, vor Luftzutritt geschützt, Krystalle absetzen, welche aus Aether umkrystallisirt werden können. Es krystallisirt in farblosen, oft ziemlich grossen aber sehr dünnen Blättchen, schmilzt bei etwa

$+10^\circ$, nimmt aus der Luft rasch Wasser auf und geht allmählich in braune, theerartige Zersetzungsproducte über. Beim Erhitzen für sich oder mit Wasser verflüchtigt sich ein Theil unzersetzt. Es ist in Alkohol, Aether und Benzol sehr leicht, in Wasser wenig löslich. Mit verdünnter Salpetersäure erhitzt liefert es Oxalsäure.

*Phenose* $\Theta_6 \left\{ \begin{matrix} \text{€}_6 H_6 \\ H_6 \end{matrix} \right.$. Das Trichlorhydrin wird durch Alkalien nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} \Theta_3 \\ Cl_3 \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \text{€}_6 H_6 \\ H_3 \end{matrix} \right. + \left( \Theta \left\{ \begin{matrix} K \\ H \end{matrix} \right. \right)_3 = \Theta_6 \left\{ \begin{matrix} \text{€}_6 H_6 \\ H_6 \end{matrix} \right. + 3\,ClK$$

zersetzt. Die Darstellung der Phenose aber ist mit sehr grossen Schwierigkeiten verknüpft, weil die Reaction, zumal wenn sie etwas heftig ist, in anderer Weise verläuft und die in der folgenden Abhandlung beschriebene *Benzensäure* liefert. Die beste Darstellungsmethode ist folgende: 1 Mol. Trichlorhydrin in etwas Alkohol gelöst wird mit viel Wasser gemischt und mit 3 Mol. kohlensaurem Natron im Wasserbade 6—8 Stunden erwärmt. Die Flüssigkeit wird dann genau mit Salzsäure neutralisirt, etwas unverändertes Trichlorhydrin und gebildete Benzensäure durch Schütteln mit Aether entfernt, darauf vorsichtig fast zur Trockne verdunstet, mit Alkohol ausgezogen, wieder verdunstet und der Rückstand mit starkem Alkohol behandelt. Beim langsamen Verdunsten dieses Auszugs erhält man neben Kochsalz tafelförmige Krystalle, vielleicht $\text{€}_6 H_{12} \Theta_6$,NaCl. Die alkoholische Lösung wird mit Essigsäure schwach angesäuert und durch essigsaures Blei genau ausgefällt, das Filtrat mit Ammoniak versetzt und mit ammoniakalischem essigsaurem Blei ausgefällt. Der ausgewaschene Niederschlag wird mit Schwefelwasserstoff zerlegt, das Filtrat durch sehr vorsichtige Behandlung mit kohlensaurem Silber von Chlorwasserstoff befreit und verdampft, oder vorher mit Thierkohle behandelt. Enthält der zähflüssige Rückstand noch Chlor, so muss dessen Menge bestimmt und die wässrige Lösung mit Barythydrat ($2\,BaH\Theta$ auf 1 At. Chlor) erwärmt, darauf der Baryt vorsichtig durch Schwefelsäure, Chlorwasserstoff durch kohlensaures Silber entfernt und das Filtrat von Neuem verdunstet werden.

Ueber Schwefelsäure erstarrt die Phenose zu einer festen schwach gefärbten, amorphen, an der Luft zerfliesslichen Masse, die süss, hinterher scharf schmeckt, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht löslich ist. Sie zersetzt sich schon etwas über 100° und liefert bei trockner Destillation Essigsäure und andere Producte. Verdünnte Säuren und Alkalien liefern humusartige Körper, letztere zugleich eine Säure, die der Glucinsäure zu entsprechen scheint. Diese Säure lässt sich als farblose, amorphe zerfliessliche Masse leicht durch Erwärmen der verdünnten Phenose-Lösung mit Barythydrat, Entfernen des Baryts mit Schwefelsäure und Verdunsten erhalten. Sie bildet leicht lösliche amorphe Salze mit den Alkalien und alkalischen Erden, deren Lösung mit essigsaurem Blei einen beim Erwärmen körnig krystallinisch wer-

denden, mit salpetersaurem Silber einen weissen flockigen Niederschlag giebt, der erst bei längerem Kochen reducirt wird. Die Säure reducirt Kupferoxyd in alkalischer Lösung nicht. Ihr Calciumsalz scheint $C_6H_{11}CaO_6$ zu sein.

Die alkoholische Lösung der Phenose giebt mit alkoholischem Kali einen zähen Niederschlag einer Kaliumverbindung, die wässrige Lösung löst Kalk- und Barythydrat, ja selbst frisch gefällten kohlensauren Kalk. Mit ammoniakalischem essigsaurem Blei giebt sie einen rasch Kohlensäure anziehenden Niederschlag $C_6H_6Pb_3O_6$.

In Schwefelsäurehydrat löst sich die Phenose ohne Färbung zu einer Sulfosäure, deren leicht lösliches Barytsalz beim Stehen und Verdunsten seiner Lösung schwefelsauren Baryt absetzt. Beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure liefert die Phenose Oxalsäure. Sie verhindert die Fällung von Kupferoxyd durch Kali, die blaue Lösung setzt in der Kälte allmählich, beim Kochen sofort Kupferoxydul ab. Auch Silbersalze werden in alkalischer Lösung sofort reducirt. Die Phenose scheint nicht gährungsfähig zu sein.

Wird die concentrirte Lösung der Phenose mit gesättigter Jodwasserstoffsäure destillirt, so geht jodwasserstoffsaures Caprolen über, während die grösste Menge der Phenose in kohlige Massen verwandelt wird. Behandelt man das Trichlorhydrin in derselben Weise, so erhält man ausserdem noch eine jodhaltige feste krystallinische Substanz, vielleicht $C_{18}H_{20}J_2O_3$, die grösstentheils im Destillationsgefässe bleibt. Diese letztere Verbindung wird nicht erhalten, wenn die Zersetzung in zugeschmolzenen Röhren bei 120° ausgeführt wird. Beim Oeffnen der Röhren entweicht dann Chlorwasserstoff mit Spuren eines brennbaren Gases (Caprolendampf?) und erhitzt man so oft von Neuem, bis kein Chlorwasserstoff mehr auftritt, so geht bei der Destillation eine reichliche Menge jodwasserstoffsaures Caprolen über, welches mit dem $\beta$-Hexyljodür von Erlenmeyer und Wanklyn identisch zu sein scheint und mit alkoholischem Kali Caprolen liefert. Als das Trichlorhydrin mit nicht ganz gesättigter Jodwasserstofflösung und etwas Phosphor, zuletzt auf 150° erhitzt wurde, erhielt der Verf. eine nur wenig Jod enthaltende Flüssigkeit, welche mit alkoholischem Kali behandelt und durch Destillation gereinigt, bei 68—72° siedete und Zusammensetzung und Eigenschaften des Caprolens besass.

---

## Ueber ein neues Homologes der Benzoesäure.

Von L. Carius.

(Ann. Ch. Pharm. 136, 336.)

Diese Säure, vom Verf. *Benzensäure* genannt, bildet sich als Nebenproduct bei der Darstellung der Phenose nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}O_3\\Cl_3\end{matrix}\right\}\left\{\begin{matrix}C_6H_6\\H_3\end{matrix}\right. + \left(O\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right)_3 = C_6H_4O_2 + 3KCl + 4H_2O$$

Zu ihrer Darstellung wird ein Molecül des Trichlorhydrins mit 6 Mol. Barythydrat einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, die Flüssigkeit nach Entfernung des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure auf ein kleines Volumen verdunstet, mit Salzsäure versetzt und die abgeschiedene Säure aus Wasser umkrystallisirt. Sie krystallisirt in dünnen farblosen kleinen Blättchen, riecht schwach an Gaultheriaöl erinnernd, schmilzt über 110°, destillirt bei etwa 235°, sublimirt schon bei etwa 100° und destillirt mit Wasserdämpfen. Beim Kochen mit wenig Wasser schmilzt der ungelöste Theil und die heisse Lösung trübt sich anfangs milchig. Sie ist vielleicht identisch mit Froehde's Collinsäure. Die freie Säure sowohl wie die Salze zeigen die grösste Aehnlichkeit mit der Benzoësäure und deren Salzen. Die erwärmte alkoholische Lösung giebt mit Salzsäure einen dünnflüssigen angenehm riechenden Aether. Phosphorchlorid giebt ein Chlorid, gegen Oxydationsmittel ist sie sehr beständig, Salpetersäure verwandelt sie bei längerer Einwirkung in eine gelbe in breiten Nadeln krystallisirende Nitrosäure.

Die Alkalisalze der Benzensäure sind leicht löslich, das Ammoniumsalz krystallisirt in breiten Nadeln und Blättchen. Ihre Lösungen verhalten sich gegen Metallsalzlösungen genau wie die benzoësauren Salze. Das *Baryumsalz* $BaC_6H_3O_2 + H_2O$ krystallisirt in schönen glänzenden kleinen Blättchen. Das *Bleisalz* $PbC_6H_3O_2$ ist ein flockiger Niederschlag, der sich beim Erhitzen in der Flüssigkeit löst und beim Erkalten in körnigen, undurchsichtigen, mikroskopischen Krystallen abscheidet. Aus der schwach ammoniakalischen Lösung des Ammoniumsalzes fällt eine eben solche Lösung von essigsaurem Blei einen anfangs flockigen, später dichter werdenden Niederschlag, $PbC_6H_3O_2 + PbHO$.

Beim Erhitzen des benzensauren Baryums mit Natronkalk bis etwa 300° destillirt zuerst ein farbloser, sehr flüssiger Kohlenwasserstoff, dem sich später ein hoch siedendes angenehm riechendes gelbes Oel beimengt. Der Kohlenwasserstoff siedet bei etwa 60° und wird bei —15° nicht fest. Der Verf. glaubt, dass er nach der Formel $C_5H_4$ zusammengesetzt sei und nennt ihn *Pentol*. Gegen Schwefelsäure und gegen Salpetersäure verhält das Pentol sich wie das Benzol und die mit letzterer Säure sich bildende flüssige Nitroverbindung besitzt auch den Geruch des Nitrobenzols.

Der Verf. vermuthet, dass das Pentol und wahrscheinlich auch ein Kohlenwasserstoff $C_4H_2$ im Steinkohlentheeröl enthalten seien, er konnte dieselben aber bis jetzt aus dem bei 50—60° siedenden Theil des käuflichen Benzols nicht abscheiden.

# Ueber die Bestimmungsformen des Kobalts und Nickels.

Von Fr. Gauhe.

(Zeitschr. anal. Ch. 4, 53 u 188.)

## I. *Kobalt.*

1. Die älteste und am häufigsten angewandte Methode: Ausfällen mit Kali in der Hitze und Reduction des gewaschenen und geglühten Niederschlags im Wasserstoffstrom liefert gute Resultate, wenn man das erhaltene metallische Kobalt nochmals mit siedendem Wasser auswäscht und wieder im Wasserstoffstrom glüht. Auch die von Russel (Journ. of chem. soc. [2] 1, 51) angegebene Methode, den mit Kali erhaltenen Niederschlag im Kohlensäurestrom zu glühen und dann als Kobaltoxydul zu wägen, giebt ein gutes Resultat, doch ist das metallische Kobalt die zweckmässigste Wägungsform des Niederschlags, weil sich aus diesem die anhaftenden Spuren von Alkaliverbindungen durch Auswaschen so gut wie vollständig entfernen lassen.

2.. Die Bestimmungsmethode des Kobalts als $CoOSO_3$ durch Abdampfen der Lösung mit Schwefelsäure und schwaches Glühen des Rückstandes giebt bei sehr vorsichtigem Erhitzen gute Resultate, steigert man jedoch die Temperatur bis zum Rothglühen, so tritt eine partielle Zersetzung des Sulfats ein und es entweicht Schwefelsäure.

3. Die von Stromeyer angegebene Methode das Kobalt mit salpetrigsaurem Kali zu fällen, den Niederschlag zuerst mit einer 10proc. Lösung von essigsaurem Kali und dann mit Alkohol zu waschen, bei 100° zu trocknen und als $Co_2O_3\,2NO_3 + 3KONO_3 + 2HO$ zu wägen, giebt kein genaues Resultat[1]), weil der Niederschlag in essigsaurem Kali etwas löslich ist und nur durch starken Alkohol oder Salzlösungen, welche salpetrigsaures Kali enthalten, unangegriffen bleibt und weil der bei 100° getrocknete Niederschlag nicht immer den von Stromeyer angenommenen Wassergehalt besitzt. Auch bei Anwendung der von Genth und Gibbs (Ann. Ch. Pharm. 104, 309) vorgeschlagenen Modification, den Niederschlag mit Schwefelsäure und nachher mit kohlensaurem Ammon zu glühen und als $2(CoOSO_3) + 3(KOSO_3)$ zu wägen, erhielt der Verf. kein genaues Resultat, wohl aber nach der Rose'schen Modification, nach welcher der Niederschlag wieder in Salzsäure gelöst und das Kobalt nach der Methode 1. bestimmt wird. Als Waschflüssigkeit wendet der Verf. statt der von Rose benutzten 10 proc. Chlorkaliumlösung eine mit etwas salpetrigsaurem Kali versetzte 10proc. Lösung von essigsaurem Natron an.

4. Rose's Angabe, dass das Kobalt als Schwefelkobalt sich nicht bestimmen lasse, fand der Verf. bestätigt.

1) Dasselbe fand Rose (Pogg. Ann. 110, 411) bereits. F.

5. Die Bestimmung des Kobalts nach Winkler's Methode (s. diese Zeitschr. N. F. 1, 463) durch Titriren mit Chamäleon bei Gegenwart von Quecksilberoxyd giebt bei reinen Kobaltlösungen übereinstimmende Zahlen und selbst bei Anwesenheit eines grossen Nickelüberschusses werden immer noch Resultate erzielt, die mindestens den Anforderungen der Praxis genügen.

II. *Nickel.*

1. Bei der gewöhnlich üblichen Methode, das Nickel mit Kali auszufällen, mit siedendem Wasser zu waschen und als NiO zu wägen, hält der Niederschlag, wie längst bekannt, ein wenig Kali zurück, jedoch ist dieser Fehler bei sorgfältiger Arbeit so gering, dass man ihn wohl vernachlässigen kann.

2. Durch Abdampfen der Nickellösung mit Schwefelsäure und vorsichtiges Erhitzen des Rückstandes erhält man für technische Zwecke befriedigende Resultate. Das schwefelsaure Nickel ist in der Glühhitze etwas weniger leicht zersetzbar, als das Kobaltsalz.

3. Als Schwefelnickel nach der Methode von Rose lässt sich das Nickel nicht bestimmen. Rose's Angabe (Traité compl. de Ch. anal. 1862, 198), dass der Niederschlag von Schwefelnickel mit Schwefel gemengt, bei sehr hoher Temperatur im Wasserstoffstrom geglüht, constantes Gewicht zeige, fand der Verf. nicht bestätigt[1]).

---

## Ueber Erbinerde und Yttererde.

Von J. Bahr und R. Bunsen.

(Ann. Ch. Pharm. 137, 1.)

Zur Darstellung der Erbin- und Yttererde wird der Gadolinit mit Salzsäure behandelt und nach Abscheidung der Kieselsäure die Lösung mit Salzsäure versetzt und mit Oxalsäure ausgefällt. Der röthliche Niederschlag setzt sich aus der kochenden Flüssigkeit leicht ab und kann durch Decantation ausgewaschen werden. Er enthält ausser Spuren von Mangan und Kieselsäure noch Kalk und die Ceritoxyde. Letztere werden aus der in salpetersaures Salz verwandelten Fällung

1) In der neuen deutschen Ausgabe seines Handbuches und zwar in dem von ihm selbst noch zum Druck beförderten Theil, Bd. 2, 138, giebt Rose an, dass man in vielen aber nicht in allen Fällen ein Schwefelnickel von der Zusammensetzung $Ni_2S$ erhalte und dass, je stärker man glüht, um so mehr Schwefel sich verflüchtige. Man erhält aber ein genaues Resultat, wenn das geglühte Schwefelnickel im Tiegel mit Salpetersäure oxydirt und darauf stark geglüht wird und Rose giebt dieser Bestimmungsweise den Vorzug vor dem Ausfällen mit Alkalihydrat. F.

unter den bekannten Vorsichtsmassregeln mit schwefelsaurem Kali entfernt, das Filtrat davon abermals mit Oxalsäure gefällt, der Niederschlag in einem offenen Platintiegel geglüht, der Rückstand durch sorgfältiges Auskochen mit Wasser von kohlensaurem Kali getrennt, in Salpetersäure gelöst und durch Oxalsäure aus der sauren Lösung gefällt. Giebt eine möglichst concentrirte, aus der durch Glühen dieser Fällung erhaltenen Erden bereitete Lösung bei intensivem, durch eine möglichst dicke Flüssigkeitsschicht strahlendem Licht im Spectralapparat noch Spuren der Absorptionsbänder des Didymspectrums, so muss die Behandlung mit schwefelsaurem Kali wiederholt werden. Kalk und Magnesia werden dann durch Fällung der in Salpetersäure gelösten Erden mit Ammoniak entfernt. Aus der Lösung des Ammoniakniederschlags in überschüssiger Salpetersäure fällt Oxalsäure die reinen Yttererden als oxalsaure Salze.

## I. *Erbinerde.*

Beim Verdunsten eines Gemenges von essigsaurer Erbin- und Yttererde im Vacuum über Schwefelsäure werden die ersten Krystallisationen viel reicher an Erbinerde als die spätern, allein eine vollständige Trennung beider Erden scheint auf diesem Wege nicht erreicht zu werden. Besser eignen sich dazu die salpetersauren Salze. Man dampft die Lösung derselben bis zum deutlichen Erscheinen der ersten Gasblasen von salpetriger Säure ein, löst die erstarrte Masse in genau so viel Wasser auf, dass die kochende Flüssigkeit nicht mehr getrübt erscheint und trennt die beim langsamen Erkalten in Nadeln ausgeschiedene zweifachbasisch salpetersaure Erbinerde von der Mutterlauge durch Decantation und rasches Abspülen der kleinen Krystalle mit Wasser, das ungefähr 3 Proc. Salpetersäure enthält. Bei weiterm Verdunsten erhält man eine zweite Krystallisation, die ebenso behandelt wird und so fort eine dritte, vierte u. s. w. Die ersten an Erbinsäure reichen Krystallisationen werden darauf von Neuem auf dieselbe Weise behandelt u. s. f. Die Verf. haben von Zeit zu Zeit Atomgewichtsbestimmungen der Erden mit den einzelnen Krystallisationen durch Glühen, Wägen des Rückstandes und Umwandlung desselben in schwefelsaures Salz gemacht. Durch eine fünfmal wiederholte Reinigung war das Atomgewicht der Erden von 40,1 auf 64,3 gestiegen. Nimmt man an, dass die Erbinerde, wie die Yttererde aus gleichen Atomen besteht, so ergiebt sich Er = 56,3.

1. *Erbinerde* ErO. Durch Glühen des salpetersauren oder oxalsauren Salzes bei Luftzutritt erhalten, bildet sie ein rosenrothes Pulver, welches in Wasserstoffgas geglüht, nicht an Gewicht abnimmt. Sie schmilzt in der stärksten Weissglühhitze nicht und glüht mit intensivem *grünen* Licht, wenn sie als schwammige Masse heftig erhitzt wird. In Salpeter-, Salz- und Schwefelsäure löst sie sich schwierig, aber beim Erwärmen vollständig. Ihre Verbindungen sind hell rosenroth gefärbt, die wasserhaltigen mehr, als die wasserfreien. Ihre Salze

reagiren sauer und schmecken süss adstringirend. Mit Wasser verbindet sie sich nicht direct.

2. *Schwefelsaure Erbinerde* $3(ErOSO_3) + 8HO$ krystallisirt bei 100° in glasglänzenden, harten, durchsichtigen, wohl ausgebildeten, luftbeständigen, hell rosenrothen Krystallen, die bei höherer Temperatur ihr Krystallwasser vollständig abgeben, dasselbe aber beim Uebergiessen mit Wasser unter Erhitzung wieder aufnehmen. Das wasserhaltige Salz ist in Wasser sehr schwierig und langsam, das wasserfreie sehr leicht und schnell löslich. Beim Glühen wird es theilweise zersetzt.

3. *Basisch salpetersaure Erbinerde* $2(ErO)NO_5 + 3HO$ bildet kleine undeutlich ausgebildete, hell rosenrothe, nadelförmige, luftbeständige Krystalle, die beim Erwärmen ihr Krystallwasser verlieren und beim Glühen, ohne ihre Form zu verändern, in Erbinerde übergehen. Es ist ziemlich schwierig löslich in Salpetersäure und wird durch Wasser in Salpetersäure und ein gelatinöses überbasisches Salz zerlegt.

4. *Oxalsaure Erbinerde* $ErO,C_2O_3 + HO$ wird aus siedenden sauren Lösungen als hellrosenrothes, schweres, sandiges Pulver gefällt. Es verliert sein Krystallwasser erst in der Nähe der Temperatur, bei welcher Zersetzung eintritt.

Die Erbinerdelösungen zeigen ein bestimmtes Absorptionsspectrum. Die *scharf* begrenzten Linien desselben ändern ihre Begränzung nicht bei wechselnder Intensität der Lichtquelle und ihre Lage lässt sich daher leicht mit ausserordentlicher Schärfe bestimmen. Vergleicht man dieses Absorptionsspectrum mit demjenigen der Didymlösungen, so ergiebt sich, dass im letzteren keine einzige Linie auftritt, die sich im Spectrum des Erbiums wiederfindet. Die von Delafontaine (s. diese Zeitschr. N. F. 1, 269) der Terbinerde zugeschriebenen Absorptionsbänder fallen genau mit den Streifen des Didym- und Erbinspectrums zusammen und werden schwächer und verschwinden endlich ganz, wenn man die Didymverunreinigungen wiederholt durch schwefelsaures Kali und die Erbinerde auf die oben angegebene Weise aus den Lösungen entfernt. Daraus folgt mit Sicherheit, dass keine ein Spectrum gebende Terbinerde existirt. — Die Erbinerde unterscheidet sich dadurch von allen bisher bekannten Stoffen, dass sie als feste Substanz beim Glühen in der Flamme der nichtleuchtenden Lampe ein Spectrum mit hellen Streifen giebt. Sie leuchtet in glühendem Zustande mit grünem Lichte und ist bei sehr hoher Temperatur mit einem grünen Schein in der Flamme umgeben, der indess nicht durch eine Verflüchtigung der Erde sondern durch das ungewöhnlich grosse Emissionsvermögen derselben bedingt wird. Um das Spectrum mit grosser Schärfe und Intensität zu erhalten, muss das Emissionsvermögen der Erbinerde vergrössert werden. Dies wird dadurch erreicht, dass man der Substanz eine rauhe Oberfläche giebt. Die schwammige Masse, welche beim raschen Erhitzen von salpetersaurer Erbinerde zurückbleibt, giebt desshalb ein intensiveres Spectrum als die dichte Erde. Noch mehr wird das Absorptions- und folglich auch das Emissionsvermögen einer Substanz aber erhöht durch

das Benetzen mit einer farblosen Flüssigkeit. Durchtränkt man die am Platindraht haftende schwammige Erbinerde mit nicht zu concentrirter Phosphorsäurelösung, glüht und wiederholt diese Operation so lange als die Deutlichkeit des Spectrums dadurch noch erhöht wird, so erhält man ein Spectrum, dessen helle Streifen denen des Barytspectrums an Deutlichkeit und Intensität nicht nachstehen. *Vergleicht man die Lichtmaxima der hellen Streifen mit den Lichtminimis der dunkeln, welche die Absorptionsspectren der Erbinlösungen zeigen, so findet man zwischen beiden eine vollständige Coincidenz*[1]). In der Erbinerde besitzen wir demnach eine Substanz, mit welcher die Umkehrung der hellen Spectralstreifen in dunkle auf die einfachste Weise bewerkstelligt werden kann und die eins der merkwürdigsten Beispiele abgiebt dafür, dass die Lage der Spectralstreifen eines Körpers dieselbe bleiben kann, mag dessen Temperatur unter 0° oder über 1000° liegen. Da aber alle Erbinverbindungen dieselben Absorptionsstreifen zeigen, so ergiebt sich ferner, dass es nicht das aus seinen Verbindungen abgetrennte Metall ist, sondern dass es dessen Verbindungen selbst sind, an die sich, unabhängig von der Natur und Anzahl der mit dem Metall in Verbindung befindlichen Stoffe diese gleichbleibende optische Erscheinung knüpft.

## II. *Yttererde.*

Die Mutterlaugen, aus denen durch die fractionirte Krystallisation die salpetersaure Erbinerde möglichst entfernt ist, lassen sich durch fortgesetztes Krystallisirenlassen nicht völlig von Erbinerde befreien und in ihnen concentriren sich ausserdem auch noch die in der Gesammtmasse enthaltenen Spuren der Ceritoxyde. Sie müssen von diesen zunächst durch ein- oder mehrmalige Behandlung mit schwefelsaurem Kali befreit werden. Zur Reindarstellung der Yttererde wurde die Lösung der salpetersauren Salze abgedampft und bis nahe zur Glühhitze in einem Sandbade allmählich erhitzt, bis sie in abgeschiedene Erden und überbasische Salze verwandelt waren. Die erkaltete Masse wurde mit Wasser extrahirt, der Rückstand von neuem auf dieselbe Weise behandelt, dann die vereinigten Lösungen derselben Operation unterworfen u. s. f. bis sich mit den Lösungen keine Spur eines Spectrums mehr hervorbringen liess. Die dann vereinigten Lösungen gaben mit Oxalsäure gefällt und geglüht reine Yttererde. Das Atomgewicht wurde durch Ueberführung der reinen Erde in schwefelsaures Salz bestimmt und Yt = 30,85 gefunden.

1. *Yttererde* YtO, bildet, durch Glühen des oxalsauren Salzes dargestellt, ein zartes, fast weisses Pulver, das mit rein weissem Licht glüht und nicht die geringste Spur eines leuchtenden Spectrums zeigt.

---

1) Das Didymoxyd giebt, auf gleiche Weise wie die Erbinerde behandelt, auch ein leuchtendes Spectrum, dessen helle Streifen mit den dunkeln des Absorptionsspectrums der Lösungen ebenfalls übereinstimmen.

Auch die Lösungen ihrer Verbindungen geben kein Absorptionsspectrum. Sie ist in der Flamme weder schmelzbar, noch flüchtig. In Mineralsäuren löst sie sich in der Kälte schwierig, beim Erwärmen langsam aber vollständig zu vollkommen farblosen Lösungen. Mit Wasser verbindet sie sich nicht direct. Ihre Salze reagiren sauer und schmecken süss adstringirend.

2. *Schwefelsaure Yttererde* $3(YtOSO_3) + 8HO$, wird durch Abdampfen ihrer Lösung im Wasserbade in wohl ausgebildeten, luftbeständigen, durchsichtigen und völlig farblosen Krystallen erhalten, die erst in sehr hoher Temperatur ihr Krystallwasser abgeben und dasselbe beim Benetzen mit Wasser unter sehr heftiger Erhitzung wieder aufnehmen. Es ist in wasserfreiem Zustande viel mehr und schneller löslich, als in wasserhaltigem und giebt bei starkem Glühen Schwefelsäure ab.

3. *Basisch salpetersaure Yttererde* $2(YtO)NO_5 + 3HO$, wird auf dieselbe Weise wie die Erbinverbindung erhalten und bildet vollkommen weisse, an feuchter Luft zerfliessliche Nadeln, die ihr Krystallwasser erst in sehr hoher Temperatur abgeben und beim Glühen ohne zu schmelzen reine Yttererde hinterlassen. Reines Wasser zersetzt das Salz, es löst sich aber in Wasser, welches neutrale salpetersaure Yttererde oder Erbinerde enthält. Durch Kochen mit Wasser entsteht eine gelatinöse, überbasische Verbindung.

4. *Oxalsaure Yttererde* $YtOC_2O_3 + HO$ bildet nach dem Trocknen bei 100° ein zartes, völlig weisses, staubiges Pulver.

Versucht man es nach der Methode von Mosander oder von Delafontaine die von Einigen angenommene Terbinerde darzustellen, so erhält man einen Körper, der sich in allen Stücken wie ein Gemenge von Erbin- und Yttererde verhält und aus dem sich sehr leicht beide Erden darstellen lassen. Die gelbe Färbung der Ytteriterden rührt nicht von einer dritten Erde, sondern von kleinen Spuren von Ceritoxyden her und sie wird immer schwächer, je vollständiger man diese aus dem Gemenge entfernt. Die Existenz der Terbinerde halten die Verf. desshalb für sehr unwahrscheinlich.

### III. *Quantitative Bestimmung der Erbin- und Yttererde.*

Die nach dem gewöhnlichen Verfahren als reine oxalsaure Salze abgeschiedenen beiden Erden werden in starker Weissgluth bei Luftzutritt geglüht und der Rückstand gewogen (A). Man füllt darauf den geräumigen Platintiegel zu $^2/_3$ mit Wasser, fügt auf jedes Decigramm der Erden ungefähr ein Decigramm conc. Schwefelsäure hinzu und erhitzt im Wasserbade unter Umrühren, indem man das verdampfende Wasser, nöthigenfalls unter Zusatz von noch etwas mehr Schwefelsäure, so lange ersetzt, bis sich Alles klar gelöst hat, was gewöhnlich erst nach längerer Zeit der Fall ist. Man verdampft dann so viel als möglich im Wasserbad, stellt den Tiegel auf ein Platindreieck, das sich in einem grössern als Luftbad dienenden Platintiegel befindet

und steigert die Temperatur allmählig, bis die Schwefelsäure, ohne ins Kochen zu kommen, abgedampft ist und der innere Tiegel bei successiv wenig gesteigerter Temperatur nicht mehr an Gewicht abnimmt. Das Gewicht der reinen schwefelsauren Salze sei B, so ist, wenn x das Gewicht der Erbinerde in A ist, nach einer bekannten Gleichung:

$$x = \frac{\alpha}{\alpha - \beta} A - \frac{1}{\alpha - \beta} B \text{ worin } \frac{Yt + S + 4O}{Yt + O} = \alpha \text{ u. } \frac{Er + S + 4O}{Er + O} = \beta$$

gesetzt ist.

Bei der Analyse des Gadolinits erhielt A. König:

| | |
|---|---|
| Kieselerde | 22,61 |
| Beryllerde | 6,96 |
| Eisenoxyd | 4,73 |
| Eisenoxydul | 9,76 |
| Yttererde | 34,64 |
| Erbinerde | 2,93 |
| Ceroxydul | 2,86 |
| Didymoxyd | 8,38 } |
| Lanthanoxyd | 3,21 } |
| Magnesia | 0,15 |
| Kalk | 0,83 |
| Natron | 0,38 |
| Wasser | 1,93 |
| | 99,37 |

## Eine neue Methode, Stickstoff zugleich mit Kohlenstoff und Wasserstoff zu bestimmen.

Von Gilbert Wheeler.

(Journ. f. pr. Ch. 96, 239.)

Die vom Verf. vorgeschlagene Methode ist im Wesentlichen eine Vereinigung der gewöhnlichen Elementaranalye mit der Stickstoffbestimmung nach Dumas. In eine 2—2½ Fuss lange, hinten rund zugeschmolzene Verbrennungsröhre wird zuerst eine Mischung von 3—5 Grm. reinem, trocknem, chlorsaurem Kali mit etwa ebenso viel frisch geglühtem Kupferoxyd gebracht, auf diese folgt eine circa 2 Zoll lange Schicht reines Kupferoxyd, dann eine abgewogene Menge (etwa 0,5 Grm.) chemisch reines, bei 100° getrocknetes oxalsaures Blei (dargestellt durch Fällen von essigsaurem Blei mit kryst. Oxalsäure; nach dem Trocknen bei 100° ist es $PbC_2O_4$ und liefert 29,8365 Proc. Kohlensäure), welches mittelst des Mischdrahtes so mit dem Kupfer-

oxyd gemischt wird, dass man die Stelle, wo es liegt, gerade noch durch die etwas hellere Färbung erkennen kann und zwischen der Mischung und dem chlorsaurem Kali noch ein Zoll reines Kupferoxyd bleibt. Auf das Bleisalz folgt wieder eine Schicht reines Kupferoxyd, dann die Substanz, welche gut mit dem Kupferoxyd gemischt wird, dann wieder reines Oxyd und endlich 3—6 Zoll metallisches Kupfer, am besten in der Form von Bündeln von dünnem Draht oder aufgerolltem Kupferdrahtnetz. Mit dem so vorbereiteten Rohre werden zunächst die Apparate der gewöhnlichen Elementaranalyse verbunden und an das Kalihydratröhrchen ein Gasleitungsrohr befestigt, welches bequem in den unter Quecksilber befindlichen Tubulus eines Bunsen'schen Quecksilbergasometers eingeführt werden kann. Nachdem man sich wie gewöhnlich von dem Schluss des Apparates überzeugt hat, wird durch Erhitzung des hinteren Röhrentheiles die Luft in dem Apparate durch Sauerstoff verdrängt. Sobald ein an die Mündung der Gasleitungsröhre gehaltener Span sich entflammt, was schon nach 6—8 Minuten der Fall ist[1]), entfernt man das Feuer von dem chlorsauren Kali und verdrängt den Sauerstoff in der Röhre (der sonst das vorgelegte metallische Kupfer oxydiren würde) durch Kohlensäure, welche man durch Erhitzen des oxalsauren Bleis entwickelt. Sobald man im Kaliapparat Absorption bemerkt, wird das metallische Kupfer erhitzt und das Gasleitungsrohr in das Quecksilbergasometer eingeführt. Man leitet nun die Verbrennung wie gewöhnlich und treibt schliesslich durch abermaliges Erhitzen des chlorsauren Kalis die noch in der Röhre befindlichen Verbrennungsproducte in die zu ihrer Aufnahme bestimmten Apparate. Hierauf wird der Apparat aus einander genommen, der Sauerstoff im Chlorcalciumrohr und Kaliapparat auf die übliche Weise durch Luft ersetzt und von der Gewichtszunahme des Kaliapparates die aus dem oxalsauren Blei stammende, berechnete Menge Kohlensäure in Abzug gebracht. Zum Zweck der Stickstoffbestimmung wird zuerst das Gesammtvolumen des Gasgemisches abgelesen. Das Gasometer muss zu dem Ende mit einer Millimeterscala versehen, vor dem Gebrauche calibrirt und der einem Millimeter entsprechende Raum durch die Formel $C = \frac{g\,(1 + 0{,}0001815\,t)}{13{,}596\,v}$ auf absolutes Mass, Cubiscentimeter, berechnet werden. Dasselbe geschieht mit dem Eudiometer, in welches darauf ein Theil des Gasgemisches übergeführt wird. Die Bestimmung des Sauerstoffs geschieht dann wie bei Analysen von atmosphärischer Luft durch Verbrennung mit Was-

---

1) Dieses Mittel, um zu erkennen, ob alle Luft aus dem Apparate entfernt ist, ist jedenfalls in hohem Grade ungenau und da man bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas oft eine halbe Stunde und länger lebhaft Kohlensäure entwickeln muss, bevor alle Luft verdrängt ist, so erscheint es sehr unwahrscheinlich, dass dieses durch Sauerstoff schon nach 6—8 Minuten erreicht werden und die kleine Menge von $1\frac{1}{2}$–$2\frac{1}{2}$ Grm. $KClO_3$ dazu ausreichen soll. F.

serstoff, wobei sich der Stickstoff als Rest ergiebt. Diesen berechnet man auf die ganze erhaltene Gasmenge und dann auf Gewicht. Die vom Verf. zur Prüfung der Methode ausgeführten Analysen ergaben sehr genaue Resultate.

---

# Ueber einen neuen viersäurigen Alkohol, Naphtenalkohol.

Von Dr. Robert Neuhoff.

(Ann. Ch. Pharm. 136, 342.)

Das Dichlorhydrin dieses Alkohols $\left.\begin{matrix}\Theta_2\\ Cl_2\end{matrix}\right\{\begin{matrix}\overset{IV}{\mathrm{C}_{10}H_8}\\ H_2\end{matrix}$ entsteht durch directe Verbindung von Unterchlorigsäurehydrat mit Naphtalin. Man bringt in die überschüssige, ziemlich conc. Lösung der Säure das sorgfältig gereinigte Naphtalin als feines Pulver, schüttelt oft, filtrirt nach 24 Stunden, sättigt das Filtrat nach Entfernung des gelösten Quecksilbers durch Schwefelwasserstoff, mit Kochsalz und zieht das Dichlorhydrin durch Schütteln mit Aether aus. Durch Abdestilliren des Aethers und Trocknen im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure erhält man es rein. Es krystallisirt in hellgelb gefärbten Prismen, schmilzt in gelinder Wärme, zersetzt sich in höherer Temperatur und bräunt sich rasch an der Luft. Es ist wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Alkalien zersetzen es leicht nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}\Theta_2\\ Cl_2\end{matrix}\right\{\begin{matrix}\mathrm{C}_{10}H_8\\ H_2\end{matrix} + 2\left(\Theta\left\{\begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\right.\right) = \Theta_4\left\{\begin{matrix}\mathrm{C}_{10}H_8\\ H_4\end{matrix}\right. + 2KCl$$

Zur Darstellung des Alkohols wird 1 Mol. des Dichlorhydrins in alkoholisch-wässriger Lösung einige Stunden lang in gelinder Wärme mit 3—4 Mol. Kalihydrat behandelt, darauf die Flüssigkeit, in der der Alkohol als Kaliumverbindung enthalten ist, mit dem mehrfachen Volum Wasser verdünnt, mit Salzsäure angesäuert, mit Kochsalz gesättigt, der Alkohol durch Schütteln mit Aether ausgezogen und der Aether abdestillirt. Der Naphtenalkohol krystallisirt in Prismen, die vielleicht farblos sind, schmilzt in gelinder Wärme und ist nicht unzersetzt destillirbar. In Wasser ist er fast unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Die Metallverbindungen desselben sind schwer rein zu erhalten. Er löst sich in Kali mit bräunlicher Farbe, die an der Luft rasch dunkelbraun wird. Aus der alkoholischen, mit etwas Ammoniak versetzten Lösung fällen Metallsalze Niederschläge, die anfangs wenig gefärbt sind, sich an der Luft aber stärker färben. Der Bleiniederschlag ist $\mathrm{C}_{10}H_8Pb_2\Theta_4$, er zieht aus der Luft Kohlensäure an und Salzsäure scheidet daraus den Alkohol unverändert wieder ab. — In Schwefelsäurehydrat löst sich der Al-

kohol mit brauner Farbe und bei Anwendung des Vierfachen der berechneten Säurenmenge scheidet sich auf nachherigen Zusatz von Wasser nichts wieder ab. Durch Neutralisiren mit kohlensauren Baryum, Calcium oder Blei erhält man sehr leicht zersetzbare Salze. Nur das Calciumsalz hat der Verf. in annähernd reinem Zustande erhalten können. Es krystallisirt in schwach gefärbten, büschelförmig vereinigten Prismen. Eine Kalkbestimmung veranlasst den Verf., dem Salze die Formel $\Theta_6 \begin{cases} (S\Theta_2)_2 \\ \text{€}_{10}H_8, H_2Ca_2 \end{cases}$ zu geben, mit welcher jedoch die Kohlenstoffbestimmung nicht stimmte. Essigsäurehydrat liefert beim Erwärmen mit dem Alkohol keinen Aether, sondern eine kohlige Harzmasse und ein schön roth gefärbtes, lösliches Product.

In sehr verdünnter Salpetersäure löst sich der Alkohol beim Erwärmen auf dem Wasserbade allmählig auf und beim Verdunsten bleibt eine in Wasser und Alkohol ziemlich leicht lösliche, in Prismen krystallisirende Säure, *Naphtoxalsäure* $\text{€}_{10}H_8\Theta_6$[1]), die sehr beständig ist und über 100° in monoklinoëdrischen Säulen mit basischem Pinakoïde sublimirt. Sie bildet mit Baryum und Ammonium leicht lösliche krystallisirende Salze, die indess nicht weiter untersucht wurden. Aus der mit Ammoniak genau neutralisirten Lösung fällt salpetersaures Silber das Silbersalz $\Theta_4 \begin{cases} \text{€}_{10}H_4\Theta_2 \\ H_2, Ag_2 \end{cases}$ als einen amorphen, gelben, in kaltem Wasser schwer, in Salpetersäure und Ammoniak leicht löslichen Niederschlag. Das Bleisalz ist ein amorpher, gelblich weisser, in viel warmem Wasser löslicher Niederschlag.

Wird der Naphtenalkohol oder das Dichlorhydrin längere Zeit im zugeschmolzenen Rohre mit sehr conc. Jodwasserstoffsäure erhitzt, so bildet sich eine dünnflüssige Substanz, welche mit den Wasserdämpfen abdestillirt und durch Waschen mit kohlensaurem Natron frei von Chlor und Jod erhalten wird. Sie ist eine Lösung von Naphtalin in einem andern Körper, der wahrscheinlich ein Kohlenwasserstoff, vielleicht Cymol ist.

---

## Ueber das Verhalten des dreifach-gechlorten Benzols und das Trichloranilin.

Von C. Lesimple.

(Ann. Ch. Pharm. 137, 122 u. 125.)

Die von Mitscherlich entdeckte Verbindung $\text{€}_6H_6Cl_6$ lässt sich leicht durch Einwirkung von Chlor auf dampfförmiges Benzol erhalten. Man erhitzt das Benzol am umgekehrten Kühler und leitet

1) Bei der Analyse dieser Säure mit chromsaurem Blei oder Kupferoxyd und Sauerstoff erhielt der Verf. keine für diese Formel passende Zahlen. Nur nach Ladenburg's Methode (diese Zeitschr. N. F. 1, 497) gelang dies.

einen starken Strom trocknen Chlorgases hindurch. Nach einigen Stunden erhält man eine reichliche Krystallisation dieser Verbindung. Dieselbe zersetzt sich mit alkoholischem Kali unter starker Wärmeentwicklung in Chlorkalium und flüssiges, bei 210° siedendes Trichlorbenzol. Durch anhaltendes Kochen mit rauchender Salpetersäure, bis Alles gelöst ist, verwandelt sich das Trichlorbenzol in *Trichlornitrobenzol* $C_6H_2(NO_2)Cl_3$ [1]), welches sich beim Erkalten oder auf Wasserzusatz als dickes, bei längerem Stehen allmählich, beim Schütteln mit Wasser rasch erstarrendes Oel abscheidet. Aus heissem Alkohol krystallisirt es in farblosen Nadeln, es schmilzt schon unter 100° und siedet fast unzersetzt bei 273,°5. In Wasser ist es unlöslich, in kaltem Alkohol wenig, in heissem Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich. Wässriges Kali greift dasselbe nicht an, alkoholisches Kali und Schwefelammonium lösen es unter Zersetzung. Alkoholisches Ammoniak wirkt bei 120° nicht ein.

Ein Versuch, diese Verbindung durch Behandlung von Nitrobenzol mit Chlor darzustellen, misslang, da Chlor weder auf kaltes noch dampfförmiges Nitrobenzol einwirkt.

Durch Kochen mit Salzsäure, Zinn und Alkohol wird das Trichlornitrobenzol reducirt. Kocht man, bis Alles aufgelöst ist, so scheiden sich beim Erkalten nadelförmige Krystalle ab und auf Zusatz von Wasser zu der von diesen getrennten Lösung entsteht ein krystallinischer Niederschlag. Wird dieser, mit den zuerst abgeschiedenen Krystallen vereinigt, in Alkohol gelöst und das anhängende Zinnsalz durch Schwefelwasserstoff entfernt, so krystallisirt nach dem Verdunsten und Erkalten *Trichloranilin* $C_6H_4Cl_3N$ in farblosen, langen glänzenden Nadeln. Dieser Körper besitzt alle Eigenschaften der von Hofmann aus dem Anilin mit Chlor erhaltenen Verbindung, er ist in kaltem Wasser sehr wenig, mehr in warmem, leicht in Alkohol, Aether und Benzol löslich. Nicht zu stark verdünnte Mineralsäuren lösen ihn in der Wärme, ebenso Kali- und Natronlauge, conc. Schwefelsäure löst ihn in der Kälte mit schwach rosenrother Farbe und wirkt selbst bei der Siedhitze nicht darauf ein. Das Trichloranilin schmilzt bei 96,5°, erstarrt wieder bei 86,5°, destillirt unter geringer Zersetzung bei ungefähr 270° und verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen. Chlorkalk in wässriger Lösung erzeugt damit einen zinnoberrothen Farbstoff, desgleichen Chromsäure. Mit Schwefelsäure übergossen und darauf mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzt, liefert es eine tiefblaue violette Flüssigkeit, welche beim Erwärmen und auf Wasserzusatz sofort rothgelb wird. Anilin zeigt unter gleichen Um-

1) Die Beobachtung von Jungfleisch (s. diese Zeitschr. N. F. 1, 673), dass das Trichlorbenzol sich nicht nitriren lasse, ist demnach entweder unrichtig, oder das durch directe Einwirkung von Chlor auf das Benzol entstehende Trichlorbenzol ist verschieden von der aus $C_6H_6Cl_6$ entstehenden Verbindung. Die genaue Uebereinstimmung der physikalischen Eigenschaften beider Verbindungen macht Letzteres indess sehr unwahrscheinlich. F.

ständen eine rothe Färbung. Chlorsaures Kali und Salzsäure führen es in Chloranil über. Wird es dampfförmig über glühenden Aetzkalk geleitet, so entstehen ausser Ammoniak Oeltropfen, welche die Reactionen des Anilins geben.

## Vorläufige Mittheilung über die Bildung der Nitrosoverbindungen mittelst Untersalpetersäure.

Von N. Bunge.

Es ist bekannt, dass schon Berzelius und nach ihm Mitscherlich, Fritzsche und andere Chemiker die Untersalpetersäure nicht als eine besondere Oxydationsstufe des Stickstoffs, sondern als eine Verbindung von Salpetersäure und salpetriger Säure ($NO_5, NO_3$) ansahen, weil die Untersalpetersäure mit Basen Salze dieser beiden Säuren giebt. Neuerdings hat Müller (Ann. Ch. Pharm. 122, 1) diese Ansicht durch viele Thatsachen gestützt und das chemische Verhalten der Untersalpetersäure durch die Formel $\left.\begin{matrix} N\Theta_2 \\ N\Theta \end{matrix}\right\} \Theta$ versinnlicht.

Als wichtige Bestätigung der oben angegebenen Formel kann man noch die Bildung einiger Nitrokörper mittelst Untersalpetersäure angeben. So hat Laurent bei der Einwirkung der Untersalpetersäure auf Naphtalin Nitronaphtalin erhalten, und diese Reaction wurde von Guthrie (Ann. Ch. Pharm. 119, 83) 1860 wiederholt, wobei er, wie es scheint, das Auftreten von salpetriger Säure beobachtete[1]).

Um aber die Constitution der Untersalpetersäure ganz fest zu stellen, war es, wie es mir schien, nöthig mittelst derselben Nitrosoverbindungen zu erhalten. Da ich mich jetzt mit den letzteren beschäftige, habe ich die Darstellung der Nitrosoverbindungen mittelst Untersalpetersäure versucht und habe einige positive Resultate erhalten, die ich jetzt in der Kürze mittheilen will.

### 1. *Wirkung der Untersalpetersäure auf Ferridcyankalium.*

Leitet man Untersalpetersäure in eine wässrige Lösung von Ferridcyankalium, so bildet sich ziemlich rasch, unter Kohlensäure-Entwicklung, die Nitro- oder richtiger Nitrosoferridcyanverbindung. Der Versuch wurde folgenderweise bewerkstelligt. Salpetersaures Bleioxyd erhitzte man in einem Kolben, und die sich bildende Untersalpetersäure wurde zuerst in eine leere Wulf'sche Flasche, von da in die

1) Wenigstens drückt er die Einwirkung der Untersalpetersäure auf Naphtalin durch folgende Gleichung aus:

$C_{20}H_8 + 2NO_4 = C_{20}H_7NO_4 + HNO_4$. — (a. a. O., 90.)

Ferridcyankaliumlösung (die 10% Salz enthielt), dann in eine mit Wasser gefüllte Wulf'sche Flasche, um die noch nicht zersetzte Untersalpetersäure völlig zu zersetzen, und endlich in ein mit Barytwasser gefülltes Gefäss, welches von der Luft mittelst Wasser abgesperrt war, geleitet. Dabei wurde die Ferridcyankaliumlösung zuerst tief roth, dann grün, und es entwickelte sich Kohlensäure, die von Barytwasser absorbirt wurde. Man leitete so lange Untersalpetersäure in die Lösung, bis eine Probe derselben keinen blauen Niederschlag mit Eisenoxydulsalzen mehr gab, d. h. bis alles Ferridcyankalium zersetzt war. Neutralisirte man nun die stark saure Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt (wobei ein blauer Niederschlag sich bildete) und filtrirte sie, so erhielt man ein dunkelrothes Filtrat, das mit Schwefelammonium die characteristische Reaction der Nitrosoferridcyanverbindung, und mit salpetersaurem Kupferoxyd einen hellgrünen Niederschlag gab.

Nähere Untersuchungen über die oben beschriebene Reaction, welche uns vielleicht einiges Licht auf die richtige Constitution der Nitrosoferridcyanwasserstoffsäure werfen wird, behalte ich mir vor. Hier aber will ich noch eine Beobachtung über die Reduction des Nitrosoferridcyankaliums mittheilen, die ich schon im October des vorigen Jahres machte und deren weitere Untersuchung ich bis zu der Zeit verlegen wollte, wenn ich mir eine Vorstellung über die Bildung der Nitrosoverbindungen verschafft haben werde. Da aber Herr W. Weith (diese Zeitschr. N. F. 1, 625) die Reduction des Nitrosoferridcyankalium, als Gegenstand seiner speciellen Untersuchungen gewählt hat, wie ich vor einigen Tagen erfahren habe, so will ich meine Beobachtung einfach mittheilen, — vielleicht wird sie für Herrn W. Weith interessant sein. — Wirft man nämlich ein Stück Natriumamalgam in eine *concentrirte* Lösung von Nitrosoferridcyankalium, so tritt eine sehr heftige Reaction ein, die Flüssigkeit erwärmt sich stark, wird trübe (Ausscheidung des Eisenoxyds?) und *es entbindet sich Ammoniak*. Nach Verlauf einiger Zeit wird die Flüssigkeit gelb und giebt mit Eisenoxydsalzen einen blauen Niederschlag. Behandelt man *nicht zu concentrirte* Lösungen mit Natriumamalgam, so kommt Ammoniak *nur beim Erwärmen* zum Vorschein. — Woher rührt das Ammoniak bei dieser Reaction? Ist es ein unmittelbares Product der Reduction des Nitrosoferridcyankaliums, wobei die Gruppe $N\Theta$ als Ammoniak frei wird, oder rührt es von einer secundären Reaction her? Nitrosoferridcyankalium giebt bei Erwärmen mit Aetzkali, wie bekannt, Stickstoff, — vereinigt sich vielleicht dieser mit dem sich ausscheidenden Wasserstoff zu Ammoniak? — Oder ist das Ammoniak das Product der Einwirkung des Wasserstoffs auf das salpetrigsaure Salz, dessen Bildung man bei der Einwirkung des Kalihydrats auf Nitrosoferridcyankalium vermuthet? Oder endlich, ist das in Rede stehende Ammoniak ein weiteres Zersetzungsproduct der von W. Weith erhaltenen Verbindung? — Alle diese Fragen werden wahrscheinlich die weiteren Untersuchungen des Herrn Weith lösen. —

2. *Einwirkung der Untersalpetersäure auf Amylalkohol.*

In ganz reinen, bei 132° C. rectificirten Amylalkohol (164 Grm.) leitete man einen Strom Untersalpetersäure, die aus getrocknetem salpetersauren Bleioxyd erhalten wurde. Der Amylalkohol befand sich in einem Kolben, der mit einem Liebig'schen Kühlapparate verbunden und in einem Wasserbade bei 90—100° C. erwärmt war. Die Untersalpetersäure wurde begierig absorbirt und nach einiger Zeit fing die Flüssigkeit im Kolben zu sieden an, wobei sich im Recipienten etwas Wasser und eine gelbliche, nicht unangenehm riechende, an salpetrigsaures Amyloxyd erinnernde Flüssigkeit sammelte. Nachdem man 8 oder 9 Stunden einen ziemlich starken Strom Untersalpetersäure in den Amylalkohol geleitet hatte, bemerkte man im Kolben das Auftreten rother Dämpfe, die sogar bei gehöriger Mässigung des Untersalpetersäure-Stroms nicht verschwanden. Da diese Erscheinung darauf hinwies, dass die Untersalpetersäure nicht mehr vom Amylalkohol absorbirt wurde, unterbrach man nach einiger Zeit das Einleiten der ersteren ganz und führte die im Kolben noch befindliche Flüssigkeit (welche ungefähr $^1/_3$ Vol. des angewandten Amylalkohols ausmachte), in eine möglichst kleine Retorte über, welche mit einem Kühlapparate verbunden und in einem Wasserbade so lange erwärmt wurde, als noch Flüssigkeit überdestillirte. Sobald aber die Destillation aufhörte, wurde die Vorlage gewechselt, die Retorte in ein Sandbad gestellt und behutsam erwärmt. Die Flüssigkeit fing unter 100° C. zu sieden an und, als man die Temperatur auf 95—105° einige Zeit unterhielt, sammelte sich in der Vorlage eine gelblich-grüne wässrige Flüssigkeit, die nach einiger Zeit ihre grüne Farbe verlor und gelb wurde. Als die Flüssigkeit bei 105° C. nicht mehr siedete, wurde sie stärker erwärmt, wobei die Temperatur schnell auf 132° C. stieg und in die Vorlage ölige Tropfen übergingen. Kurz darauf erhob sich allmählich das Quecksilber im Thermometer bis auf 188° C. Bei dieser Temperatur wurde die Destillation beendigt, da in der Retorte nur sehr wenig Flüssigkeit zurückblieb, die eine dicke Consistenz, fast schwarze Farbe und einen widrigen, brenzlichen Geruch hatte.

Auf die beschriebene Weise wurde also das Product der Einwirkung der Untersalpetersäure auf Amylalkohol in drei Theile geschieden: 1. in einen Theil, der aus dem Wasserbade abdestillirte, 2. in einen Theil, der aus dem Sandbade abdestillirte und 3. in einen Theil, der in der Retorte zurückblieb.

1. Der erste Theil des Destillats bestand hauptsächlich (140 Grm.) aus einer klaren, beweglichen, gelblichen Flüssigkeit, die einen ätherischen, Kopfweh erregenden Geruch hatte, und aus einer nicht bedeutenden (20 Grm.) Menge Wasser, die eine saure Reaction besass. Die gelbe Flüssigkeit wurde vom Wasser abgeschieden, mit einer schwachen Lösung von kohlensaurem Natron, dann mit Wasser gewaschen und endlich über Chlorcalcium getrocknet. Als man die getrocknete Flüssigkeit in einer Retorte erwärmte, fing sie bei 93° C.

zu sieden an und zwischen 93—96° C. ging fast die ganze Flüssigkeit über; nur am Ende der Operation zeigte das Thermometer 100° C. an. Das spec. Gewicht des Destillats war 0,905 bei 14,5° C. — Da nach der Bildungsweise, nach den äusseren Eigenschaften und nach dem Siedepuncte die in Rede stehende Flüssigkeit für salpetrigsaures Amyloxyd anzusehen war, so war das erhaltene spec. Gewicht ganz unerwartet, da das angenommene spec. Gewicht dieser Verbindung 0,877 (die Temperatur ist unglücklicherweise nicht angegeben) ist. Desshalb wurde das spec. Gewicht der erhaltenen Flüssigkeit näher geprüft. Das Product wurde noch einmal aus einem Wasserbade abdestillirt und das zwischen 93—96° C. übergehende Destillat besonders gesammelt. Das spec. Gewicht dieses Destillats war 0,9048 bei 15° C.

Der Unterschied zwischen den spec. Gewichten des salpetrigsauren Amyloxyds und der von mir erhaltenen Flüssigkeit rührt demnach vielleicht von einer Verunreinigung der letzteren durch andere Amyloxydverbindungen (salpetersaures Amyloxyd?) her, die mittelst Destillation nicht getrennt werden können; vielleicht rührt dieser Unterschied auch davon her, dass man das spec. Gewicht der beiden Flüssigkeiten bei verschiedenen Temperaturen bestimmt hat. Jedenfalls aber kann man ohne Zweifel behaupten, dass die erhaltene gelbe Flüssigkeit fast ausschliesslich aus salpetrigsaurem Amyloxyd bestand.

2. Der zweite Theil des Destillats bildete eine gelbliche Flüssigkeit, deren Geruch an Valeriansäure erinnerte. Nachdem die Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron und Wasser gewaschen war, wurde sie über Chlorcalcium getrocknet. Das so gereinigte Product hatte eine gelbliche Farbe und einen nicht unangenehmen Geruch; ihr spec. Gewicht betrug 0,937 bei 13,5° C. Ihr Siedepunct war nicht constant: die Flüssigkeit fing unter 100° C. zu sieden an, und dann erhob sich das Quecksilber im Thermometer allmählich auf 187—188° C. (Siedepunct des valeriansauren Amyloxyds). Die Flüssigkeit bestand demnach aus salpetrigsaurem (93—96° C.), salpetersaurem (148° C.) und valeriansaurem Amyloxyd; vielleicht aber enthielt sie noch unveränderten Amylalkohol.

3. Der dritte, in der Retorte zurückgebliebene Theil, nachdem er mit kohlensaurem Natron und Wasser gewaschen war, stellte eine schwarzbraune, zähe, unangenehm riechende Flüssigkeit dar, die schwerer als Wasser war und sich in Alkohol mit kaffeebrauner Farbe löste. Wegen ihrer geringen Menge (4—5 Grm.) konnte sie nicht näher untersucht werden.

Die Sodalösung, welche zum Waschen der eben beschriebenen Flüssigkeiten gedient hatte, wurde in einem Wasserbade zum Trocknen verdampft, der Rückstand in einer Retorte mittelst Schwefelsäure zerlegt und das Product unter Wasserzusatz abdestillirt. Das Destillat, welches nach Valeriansäure roch, wurde mit kohlensaurem Baryt neutralisirt und dann filtrirt. Einen Theil des Filtrats versetzte man mit salpetersaurem Silberoxyd, wobei sich ein weisser Niederschlag bildete

der nach dem Auswaschen über Schwefelsäure getrocknet wurde. — 0,131 Grm. des erhaltenen Silbersalzes gaben beim Verbrennen 0,067 Silber, was 51,15% Ag. entspricht. Da das valeriansaure Silberoxyd 51,67% Ag. enthält, so stellt die angeführte Analyse ausser Zweifel, dass die in Rede stehende Säure Valeriansäure ist.

Auf die oben angeführten Thatsachen sich stützend kann man die Einwirkung der Untersalpetersäure auf Amylalkohol folgenderweise ausdrücken. — Die Hauptreaction geht wahrscheinlich nach der Gleichung vor sich:

$$\underset{\text{Amylalkohol.}}{\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\H\end{matrix}\right\}\Theta} + \left.\begin{matrix}N\Theta_2\\N\Theta\end{matrix}\right\}\Theta = \underset{\text{Salpetrigsaures Amyloxyd.}}{\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\N\Theta\end{matrix}\right\}\Theta} + \left.\begin{matrix}N\Theta_2\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

Die sich bildende Salpetersäure aber wirkt ihrerseits auf den Amylalkohol ein: theils bildet sie gewiss mit dem letzteren salpetersaures Amyloxyd, theils aber wirkt sie oxydirend auf den Alkohol ein und verwandelt ihn in Valeriansäure (die als freie Säure und als valeriansaures Amyloxyd auftritt). Der Bildung der Valeriansäure muss wahrscheinlich die Bildung des Valerals vorangehen:

$$1)\ \underset{\text{Amylalkohol.}}{\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\H\end{matrix}\right\}\Theta} + \left.\begin{matrix}N\Theta_2\\H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}N\Theta\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}\Theta + \underset{\text{Valeral.}}{C_5H_{11}\Theta} + H_2\Theta$$

$$2)\ \underset{\text{Amylalkohol.}}{\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\H\end{matrix}\right\}\Theta} + \underset{\text{Valeral.}}{C_5H_{11}\Theta} + \left.\begin{matrix}N\Theta_2\\H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\N\Theta\end{matrix}\right\}\Theta + \underset{\text{Valeriansäure.}}{\left.\begin{matrix}C_5H_9\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta} + H_2\Theta$$ [1]

Das Valeral scheint aber nicht unter den Producten der Einwirkung der Untersalpetersäure auf Amylalkohol vorzukommen, denn wäre es so, so würde das Aldehyd, dessen Siedepunct 93° C. (H. Kopp) ist, dem salpetrigsauren Amyloxyd beigemischt sein und das spec. Gewicht des letzteren verkleinern, was aber nicht der Fall ist.

Dessenungeachtet wurde versucht das vermuthliche Aldehyd mittelst sauren-schwefligsauren Natriumoxyds vom salpetrigsauren Amyloxyd zu trennen, und es wurde ein negatives Resultat erhalten. Vermischt man nämlich das salpetrigsaure Amyloxyd mit einer frisch bereiteten Lösung von saurem-schwefligsaurem Natriumoxyd, so zersetzt sich der genannte Aether unter Stickstoffoxydausscheidung, wobei sich in der Flüssigkeit weisse krystallinische Flocken bildeten, die aber, mit Alkalien oder Säuren erwärmt, kein Aldehyd ausschieden.

Das interessante Verhalten des salpetrigsauren Amyloxyds zu den sauren-schwefligsauren Alkalien habe ich bis jetzt nicht näher untersucht.

---

1) Diese Reaction macht es begreiflich, dass das Hauptproduct der Einwirkung der Untersalpetersäure auf Amylalkohol salpetrigsaures Amyloxyd ist.

Die vorliegende Arbeit möge nur als eine vorläufige Mittheilung weiterer, mehr gründlicher Untersuchungen über denselben Gegenstand angesehen werden. Mittelst Untersalpetersäure hoffe ich noch andere Salpetrigsäure-Aether, Nitrososäuren, Nitrosobasen (z. B. Nitrosopiperidin aus Piperidin) zu erhalten. Auch nehme ich mir vor, die Wirkung der Untersalpetersäure auf einige Wasserstoffverbindungen der Alkoholradicale ($\mathrm{C}_n\mathrm{H}_{2n+1}\mathrm{H}$) und auf die Radicale selbst $\left(\begin{matrix}\mathrm{C}_n\mathrm{H}_{2n+1}\\ \mathrm{C}_n\mathrm{H}_{2n+1}\end{matrix}\right\}\Big)$ oder auf die Haloidsubstitutionsproducte der genannten Verbindungen zu prüfen. Sind die Kohlenwasserstoffe der beiden angegebenen Reihen wirklich identisch, so wird die Wirkung der Untersalpetersäure auf dieselben identisch sein; sind sie es aber nicht, haben sie nämlich die durch die Formeln ausgedrückte verschiedene Constitution, so kann man erwarten, dass sich bei der Wirkung der Untersalpetersäure auf Wasserstoffverbindungen der Alkoholradicale salpetrige Säure und salpetersaurer Aether bilden werden, bei der Einwirkung auf die Alkoholradicale aber das Molecül derselben sich spalten wird, wobei salpeter- oder salpetrigsaurer Aether und Nitro- oder Nitrosoverbindungen der Alkoholradicale sich bilden werden.

Dieses Verhalten der Untersalpetersäure zu den genannten Kohlenwasserstoffen will ich durch folgende Beispiele versinnlichen.

I. $\underset{\text{Rutylwasserstoff}}{\mathrm{C}_{10}\mathrm{H}_{21}\mathrm{H}} + \left.\begin{matrix}\mathrm{NO}_2\\ \mathrm{NO}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} = \left.\begin{matrix}\mathrm{C}_{10}\mathrm{H}_{21}\\ \mathrm{NO}_2\end{matrix}\right\}\mathrm{O} + \left.\begin{matrix}\mathrm{NO}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}$

II. a) $\underset{\text{Amyl}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{C}_5\mathrm{H}_{11}\\ \mathrm{C}_5\mathrm{H}_{11}\end{matrix}\right\}} + \left.\begin{matrix}\mathrm{NO}_2\\ \mathrm{NO}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} = \left.\begin{matrix}\mathrm{C}_5\mathrm{H}_{11}\\ \mathrm{NO}_2\end{matrix}\right\}\mathrm{O} + \mathrm{C}_5\mathrm{H}_{11}(\mathrm{NO})$

oder

$= \left.\begin{matrix}\mathrm{C}_5\mathrm{H}_{11}\\ \mathrm{NO}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} + \mathrm{C}_5\mathrm{H}_{11}(\mathrm{NO}_2)$

b) $\underset{\text{Butyl-Caproyl}}{\left.\begin{matrix}\mathrm{C}_4\mathrm{H}_9\\ \mathrm{C}_6\mathrm{H}_{13}\end{matrix}\right\}} + \left.\begin{matrix}\mathrm{NO}_2\\ \mathrm{NO}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} = \left.\begin{matrix}\mathrm{C}_4\mathrm{H}_9\\ \mathrm{NO}_2\end{matrix}\right\}\mathrm{O} + \mathrm{C}_6\mathrm{H}_{13}(\mathrm{NO})$

oder

$= \left.\begin{matrix}\mathrm{C}_4\mathrm{H}_9\\ \mathrm{NO}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} + \mathrm{C}_6\mathrm{H}_{13}(\mathrm{NO}_2)$

$= \left.\begin{matrix}\mathrm{C}_6\mathrm{H}_{13}\\ \mathrm{NO}_2\end{matrix}\right\}\mathrm{O} + \mathrm{C}_4\mathrm{H}_9(\mathrm{NO})$

$= \left.\begin{matrix}\mathrm{C}_6\mathrm{H}_{13}\\ \mathrm{NO}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} + \mathrm{C}_4\mathrm{H}_9(\mathrm{NO}_2)$

In ähnlicher Weise könnte man die Einwirkung der Untersalpetersäure auf die Haloidsubstitutionsproducte der genannten Kohlenwasserstoffe ausdrücken.

Kiew, $^{3}/_{15}$. Januar 1866.

# Ueber die Bildung des Nitroso-(Nitro)ferridcyankaliums aus Ferrocyankalium mittelst Schwefel- und Salpetersäure.

Von N. Bunge.

Versetzt man in einem Reagirglase eine gesättigte Ferrocyankaliumlösung mit ihrem gleichen Volumen concentrirter Salpetersäure, so wird die Lösung grünlich; setzt man jetzt zu der grünlichen Flüssigkeit tropfenweise *concentrirte* und *ganz reine* Schwefelsäure zu, so verursacht jeder Tropfen eine weisse Trübung, welche aber sogleich verschwindet. Dabei entwickeln sich rothe Dämpfe von Untersalpetersäure, die Flüssigkeit erwärmt sich schwach und wird anfangs grün, dann aber roth, und wenn man so viel Schwefelsäure zugesetzt hat, dass ein weiteres Eintröpfeln derselben keine weisse Trübung mehr verursacht[1]), so ist die Flüssigkeit fast schwarzroth. — Neutralisirt man nun die Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron, so giebt sie mit Schwefelammonium die characteristische Reaction der Nitrosoferridcyanverbindungen. Die Flüssigkeit enthält ausserdem noch eine beträchtliche Menge von Ferridcyankalium, das man leicht mittelst Eisenoxydulsalzen nachweisen kann.

Nimmt man denselben Versuch in grösserem Maasstabe vor und giesst die Schwefelsäure ziemlich schnell in die Salzlösung ein, so geht die Reaction nicht so rein vor sich, d. h. man bemerkt nicht immer eine so reine, graduelle und schöne Farbenveränderung der Flüssigkeit, als im oben angegebenen Versuche. Dabei erhält man gewöhnlich eine tiefgrüne Flüssigkeit, die Nitrosoferridcyanwasserstoff und Ferridcyankalium enthält. Will man das letztere in die Nitrosoferridcyanverbindung vollständig überführen, so erwärmt man die erhaltene Flüssigkeit so lange in einem Wasserbade, bis sie in einer Eisenoxydulsalzlösung keine Bläuung mehr hervorbringt. Hierauf neutralisirt man die Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron (ein Ueberschuss dieses Salzes muss vermieden werden, da es beim Erwärmen zersetzend auf Nitrosoferridcyannatrium wirkt), erwärmt sie in einem Wasserbade, filtrirt den sich bildenden Niederschlag, dampft dann das Filtrat zur Trockne ab und zieht aus dem Rückstande das Nitrosoferridcyannatrium mit gewöhnlichem Alkohol aus. Die alkoholische Lösung giebt beim Verdunsten rothe prismatische Krystalle, die beim Stehen dunkler werden und die Reaction auf Nitrosoferridcyanverbindungen geben.

Ich habe einige Versuche gemacht, um die Quantität der bei dieser Reaction sich bildenden Nitrosoferridcyanverbindung aus einem gewissen Gewichte Ferridcyankaliums zu bestimmen, und bin zu dem Schlusse gelangt, dass das von Playfair angegebene Verfahren zur Bereitung

---

1) Die Quantität der dazu nöthigen Schwefelsäure ist ungefähr $^1/_4$ Vol. der angewandten Salzlösung gleich.

des Nitrosoferridcyannatriums eine grössere Ausbeute giebt, als das oben mitgetheilte. Während er aus 100 Grm. Ferrocyankalium ungefähr 45 Grm. (ein Mittel aus 2 Versuchen) Nitrosoferridcyankupfer erhalten hat (Philos. Transact. 1849, 2, 482), erhielt ich nur 35 Grm. (ein Mittel aus zwei Versuchen, von welchen der erste mir 30 Grm. und der zweite 41 Grm. gab) dieses Salzes[1]).

Ein Vortheil aber des von mir angegebenen Verfahrens besteht darin, dass die Reaction schnell vor sich geht und dass bei ihr, wie es scheint, kein Cyan frei wird. Vielleicht wird es gelingen, durch einige Abänderungen der oben beschriebenen Bereitungsweise die Ausbeute von Nitrosoferridcyannatrium zu vergrössern; jedenfalls aber ist die in Rede stehende Reaction sehr geeignet sich schnell das empfindlichste Reagens auf Sulfüre zu verschaffen und die Umwandlung des Ferrocyankaliums in Nitrosoferridcyanverbindung bei Vorlesungen zu zeigen (s. den zuerst beschriebenen Versuch).

Kiew, $^{3}/_{15}$. Januar 1866.

---

**Ueber ein Salz aus einer Salpetermutterlauge.** Von Dr. C. Noellner (Briefliche Mittheilung an den G. O. M. R. Prof. Dr. Wöhler). Aus einer Mutterlauge aus rohem Chili-Salpeter mit Stassfurter Chlorkalium aus Carnallit erhalten zeigten sich eigenthümliche Krystalle, und zwar geschah die Abscheidung noch in den warmen Sommertagen d. J. Es war bei der Salpeterfabrication hier auffallend, dass mit einem Male die erste Krystallisation des Kalisalpeters durch Auswaschen mit Wasser nicht reiner, sondern immer chlorhaltiger wurde, während doch die Reinigung im Grossen nur durch Auswaschen geschehen kann.

Eine so seltsame Erscheinung konnte doch nur in einer schwerlöslichen Chlorverbindung ihren Grund haben, was um so auffallender war, da man nur Chlorkalium, Chlornatrium, sowie Chlormagnesium und Chlorcalcium hierbei erwarten konnte. Nach langem vergeblichen Suchen fanden sich aber beifolgende Krystalle, die das Räthsel lösen sollten. Dieselben enthalten nach einem Versuche 19,23% Chlor, 7,38% Magnesium, ferner Borsäure und Natron.

In kaltem Wasser ist dieses Salz so schwerlöslich, dass das feingepulverte Salz, 12 Stunden mit kaltem Wasser digerirt, diesem nur 3.6% Salz abgiebt, woraus sich seine Schädlichkeit bei der Salpeterraffinerie hinreichend erklärt.

Die reinen Krystalle lösen sich in warmem Wasser leichter als im kalten, aber schon weit unter der Kochhitze scheidet sich Magnesiahydrat ab, so dass, wenn die gesättigte Lösung im Kölbchen auf das schnelle Feuer der Gaslampe mit Drahtnetz gesetzt wird, das Kölbchen regelmässig mit Knall in die Luft fliegt, offenbar durch Abscheidung von Magnesiahydrat, Ueberhitzen des Kölbchens und Wasserdampfbildung.

Für sich im Platintiegel geglüht, verlieren die Krystalle nach und nach Chlor und hinterlassen 51,25% in Wasser fast unlöslichen Rückstand. Mit Schwefelsäure gekocht, scheidet die Lösung beim Erkalten eine Menge Bor-

1) Diese Versuche wurden derart gemacht, dass man die bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Ferrocyankalium erhaltene Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron neutralisirte und dann mit schwefelsaurem Kupfer versetzte. Der sich bildende hellgrüne Niederschlag wurde gewaschen, getrocknet und endlich gewogen.

säure in Blättern ab; und das Salz, mit wenig Schwefelsäure betupft und in die brennende Weingeistlampe gebracht, ertheilt der Flamme die grüne Farbe der Borsäure; im Spectralapparat ist ausser den grünen Linien noch eine violette Linie und zuletzt sehr stark die Natronlinie vertreten.

Aus der mit Wasser gekochten Lösung, woraus sich kein Magnesiahydrat mehr abscheiden wollte, bildet sich zuletzt, über Schwefelsäure eingedampft, ein Syrup und aus diesem reine mikroskopische Krystalle, welche man sehr leicht für hexagonale Prismen halten könnte, da sie aber das Licht auf keine Weise polarisiren, zeigt sich bald, dass es nur vollkommen durchsichtige Octaeder sind, durch welche die hinteren Octaederflächen durchleuchten und ganz das Bild eines hexagonalen Prismas hervorufen. Ich vermuthe in diesen Octaedern octaedrischen Borax.

Auch die noch unzersetzten Krystalle, wie sie sich aus der Salpeterlauge abscheiden, haben ein hexagonales Ansehen, da diese aber das Licht polarisiren, so geht daraus hervor, dass es wirklich Krystalle prismatischer Natur sind.

Die qualitative Analyse (Borsäure, Magnesia und Chlor) liess Krystalle von Stassfurtit (Boracite) vermuthen, allein die Zahlenverhältnisse stimmten nachher ebensowenig wie zu anderen borsauren Verbindungen, und zu borsaurer Natron-Magnesia, welche Sie früher beschrieben, stimmt der Chlorgehalt wieder nicht.

Harburg, 31. Dec. 1865.

---

**Bemerkung zu der Abhandlung von Gal** (d. Zeitschr. N.F. 1, 647). Nach Habich und Limpricht, welche die Verbindung des Cyansäure-Aethers mit HCl schon früher dargestellt haben (Ann. Ch. Pharm. 109, 107), siedet diese Verbindung constant bei 95°, nach Gal nicht ganz ohne Zersetzung bei 108—112°. B.

---

**Ueber die Gase, welche im geschmolzenen Gusseisen und Stahl enthalten sind.** Von L. Cailletet. Ein offener Kegel von Gusseisen, dessen spitzes Ende mit einem kupfernen Entwicklungsrohr versehen war, wurde in das geschmolzene Gusseisen getaucht. Dadurch trat eine Abkühlung des Gusseisens ein und es entwickelte sich eine Menge Gas, welches wie folgt zusammengesetzt war:

| | Gusseisen, mit Coaks bereitet | Gusseisen, mit Holzkohle bereitet |
|---|---|---|
| H | 33,7 | 38,6 |
| CO | 57,9 | 49,2 |
| N | 8,4 | 12,2 |
| | 100,0 | 100,0 |

Der Stickstoff rührt vielleicht von nicht völlig abgeschlossener Luft, beim Auffangen des Gases her. — Wegen der hohen Schmelzhitze des *Gussstahls* liessen sich die gelösten Gase nicht so gut daraus auffangen. Alle Gasproben, durch Aufsaugen erhalten, enthielten mehr oder weniger Luft, daneben stets H und CO. Die Analysen des Gases von einer Probe Gussstahl stimmten nie überein. (Compt. rend. 61, 850.)

---

**Vorläufige Notiz über Quecksilberbenzyl**. Von Campisi. Nach einem sehr einfachen Verfahren, welches der Verf. einstweilen noch nicht mittheilt, ist es ihm gelungen *Quecksilberbenzyl* $Hg(C_7H_7)_2$ darzustellen. Dieser Körper bildet weisse Nadeln, schmilzt über 200°, löst sich sehr wenig in kaltem Alkohol, etwas mehr in siedendem und noch leichter in Aether. (Compt. rend. 61, 861.)

---

**Ueber das Verhalten des Silberjodids, wenn es entweder für sich allein oder in Contact mit einer wässrigen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd oder mit einer solchen von Ferrocyankalium der Belichtung ausgesetzt wird.** Von Dr. W. Reissig.

Die Darstellung eines ganz reinen Silberjodids erreicht man durch Lösen der Spuren von Chlor oder Brom enthaltenden, aus Jodkalium gefällten Verbindung in überschüssiger concentrirter, jodsäurefreier Jodkaliumlösung, Fällen dieser Lösung durch vieles Wasser und reichliches Auswaschen. Reines Silberjodid wird im Lichte chemisch nicht verändert; eine moleculare Veränderung erleidet jedoch die in höchst feiner Vertheilung befindliche Verbindung, wenn sie (in einer Collodionschichte befindlich) einer längeren Belichtung ausgesetzt wird. Die Wärme wirkt hier hauptsächlich. Ein höchst merkwürdiges Verhalten zeigt das Jodsilber, welches durch directes Zusammenbringen von metallischem Silber und Jod hervorgebracht wird, wenn ersteres, in höchst feiner Vertheilung, in einer Collodionschichte auf einer Glasplatte sich befindet. Ist das in einer solchen Schichte vorhandene metallische Silber nicht vollständig in Jodsilber verwandelt — also neben AgJ noch metallisches Silber vorhanden — so erscheint bei länger dauernder Belichtung einer solchen Platte unter einem Negative ohne weiteres ein sichtbares Bild; bei kürzerer lässt sich der dem Auge nicht wahrnehmbare Lichteindruck, gerade wie bei dem Daguerrotyp, durch Quecksilberdämpfe deutlich machen. Die Entstehung dieser Bilder dürfte danach zu erklären sein, dass Jodsilber (AgJ) mit metall. Ag. bei der Belichtung in Berührung Jod ausscheidet, das von dem Silber aufgenommen wird, während sich $Ag_2J$ bildet. Eine mit (in Collodion enthaltenem) metall. Silber bedeckte Glasplatte, deren Silber durch eine reichlich angewendete, concentrirte Auflösung von Jod in Jodkalium vollständig in Silberjodid verwandelt ist, zeigt bei längerer Belichtung aus molecularen Veränderungen entstehende Lichteindrücke. Eine Jodausscheidung trat nur, als das Collodion mit Ricinusöl versetzt war, ein.

Wird eine mit Jodsilber getränkte Collodionplatte unter einer nicht zu schwachen Silberlösung (5–10 Proc. enthaltend) feucht erhalten und mit Hülfe eines Objectivs dem Lichte lange genug ausgesetzt, so erscheint ein deutliches, sichtbares Bild, wie der Verf. zuerst beobachtet hat. Belichtet man reines (s. o.) Silberjodid unter verdünnten Lösungen von $AgO,NO_5$ (ugf. 8–12% haltend) dauernd, so wird Jod ausgeschieden, welches aus der Silberlösung gelbes Jodsilber fällt, während Salpetersäure und Sauerstoff frei werden. Jodsäure entsteht bei diesem Vorgange nicht. Das vom Lichte getroffene Jodsilber wird in eine niedere Verbindungsstufe des Jods mit dem Silber – in $Ag_2J$ wahrscheinlich — umgewandelt. Freies metall. Silber konnte darin nicht nachgewiesen werden. Sie stimmt in allen ihren Eigenschaften mit der Verbindung überein, die man — wie Dr. Vogel schon gezeigt — erhält, wenn man auf Silberchlorür Jodkalium einwirken lässt.

Unter einer ganz gesättigten Lösung von $AgO,NO_5$ scheidet AgJ bei der Belichtung einen röthlichen, dem Jode höchst ähnlichen Körper aus, wahrscheinlich ein Superjodid des Silbers. Mit Wasser oder wässrigen Lösungen zusammengebracht, scheidet er sofort Jod aus, das aus der anhängenden, kaum zu entfernenden salpetersauren Silberlösung sofort gelbes Jodid unter Freiwerden von Salpetersäure fällt. Direct den Sonnenstrahlen unter der $AgO,NO_5$lösung ausgesetzt, zersetzt er diese Lösung unter Bildung von gelbem AgJ, Salpetersäure und Sauerstoff; in diffusem Lichte erfolgt keine Veränderung.

Wird reines AgJ unter einer Lösung von Ferrocyankalium belichtet, so erfolgt eine fast augenblickliche Ausscheidung von Jod, indem sich einentheils Silberjodür, anderntheils Jodkalium und Ferrocyankalium bilden.

Die Einwirkung des Lichtes auf eine Collodion-Jodsilberplatte, die mit Ferrocyankaliumlösung bedeckt ist, zeigt sich durch ein, je nach der Stärke der Belichtung langsamer oder schneller hervortretendes, sichtbares Bild

und erlaubt daher für die Photographie ein vergleichsweises Maass der Lichtstärke. — Ebenso lassen nach sehr kurz andauernder Belichtung einer wie beschrieben dargestellten Platte sich Negative herstellen, wenn man das Ferrocyankalium von der Platte entfernt und diese mit einer Silberlösung oder einer mit Silberlösung versetzten Eisenvitriollösung oder mit einer mit Silber versetzten Pyrogallussäurelösung übergiesst.

(Akd. z. Wien. Sitzungsbr. 1865, 202.)

---

**Ueber das Verhalten der gebräuchlichsten Mittel zum Trocknen der Gase gegen feuchte, trockne und kohlensäurehaltige Luft.** Von R. Fresenius. Durch eine Reihe von Versuchen hat der Verf. gefunden, dass Chlorcalcium die Luft nur bis zu einem gewissen Grade trocknet, da Luft, welche an Chlorcalcium durchaus kein Wasser mehr abgiebt, in Berührung mit Schwefelsäure noch Wasser verliert. 10 Liter chlorcalciumtrockner Luft gaben an Schwefelsäure noch 0,0068—0,0097 Grm. Wasser ab. Bröckliches (21 Proc. Wasser haltendes) und geschmolzenes Chlorcalcium verhalten sich in dieser Hinsicht gleich, nur trocknet letzteres etwas rascher. Gebrannter Kalk trocknet viel langsamer und weniger vollständig als Chlorcalcium. Entwässerter Kupfervitriol trocknet weniger vollständig und langsamer als Chlorcalcium, aber besser als gebrannter Kalk. Auch concentrirte Schwefelsäure entzieht indess feuchter Luft noch nicht alle und jede Feuchtigkeit, denn die dadurch getrocknete Luft (10 Liter) gab an wasserfreie Phosphorsäure noch eine kleine Menge (0,0011—0,0023 Grm.) Wasser ab. — Die durch Phosphorsäure getrocknete Luft entzieht der concentrirten Schwefelsäure kein Wasser oder doch nur so wenig, dass dessen Menge bei 4 Liter Luft unbestimmbar ist, dagegen giebt Chlorcalcium, welches überhaupt Wasser enthält, an Luft, welche durch concentrirte Schwefelsäure getrocknet ist, eine freilich nur sehr geringe Menge Wasser ab. — Der Verf. hat sich ferner überzeugt, dass weder concentrirte Schwefelsäure (damit benetzte Glasstückchen in U förmigen Röhren) noch Chlorcalcium, noch entwässerter Kupfervitriol unter Umständen, welche bei Elementaranalysen organischer Körper obwalten, Kohlensäure bleibend zurückhalten. Von den Resultaten dieser Versuche Gebrauch machend, stellt der Verf. folgende Regeln auf:

1. Wird zur Wasserbestimmung die Substanz in einem Luftstrom geglüht und das Wasser in einem Absorptionsrohre aufgefangen, so muss das die Luft trocknende Absorptionsmittel dasselbe sein, wie das, welches zur Aufnahme des Wassers bestimmt ist. Man erhält dann auch bei Anwendung von Chlorcalcium völlig genaue Resultate, da die Luft chlorcalciumtrocken ein- und ebenso austritt und demnach nur das aufgenommene Wasser wieder abgiebt. Wird aber die eintretende Luft mit Schwefelsäure getrocknet und das Wasser mit Chlorcalcium bestimmt oder umgekehrt, so erhält man ein zu niedriges oder zu hohes Resultat.

2. Soll ein Körper, (Kohlensäure) aus der Gewichtsabnahme eines Apparates bestimmt werden, so muss zum Zurückhalten der Feuchtigkeit, das die Luft am vollständigsten trocknende Absorptionsmittel, also in der Regel conc. Schwefelsäure angewandt werden.

3. Bei der Methode der Kohlensäurebestimmung, bei welcher das getrocknete Gas in Natronkalkröhren aufgefangen wird, muss — da die Natronkalkröhren am Ende Chlorcalcium enthalten — das Trocknen der kohlensäurehaltigen Luft durch Chlorcalcium, aber nicht durch Schwefelsäure geschehen. (Zeitschr. anal. Ch. 4, 177.)

---

**Zur Bestimmung von Blei und Zink als Schwefelmetalle.** Von Dr. Alexander Classen. Bei der Bestimmung des Blei's nach der Methode

von Rose ist der Verf. genau zu denselben Resultaten wie Souchay[1]) gelangt, dass man nämlich das Schwefelblei nur kurze Zeit (etwa 8—10 Minuten) und nicht zu stark im Wasserstoffstrome glühen darf. Das Krystallinischwerden des Schwefelbleis steht in gar keinem Zusammenhange mit der Temperatur oder Zeit des Glühens. — Auch bei der Bestimmung des Zinks als Schwefelzink muss man eine zu hohe Temperatur vermeiden, weil auch von diesem sonst sich etwas verflüchtigt. (Journ. pr. Ch. 96, 257.)

---

**Bestimmung des Kupferoxyds als metallisches Kupfer.** Von Demselben. Da die Darstellung von ganz reinem Zink etwas umständlich ist, wendet der Verf. zur Abscheidung des Kupfers statt dessen Cadmium in Stangenform an. Die Fällung dadurch ist ebenfalls vollständig.

(Journ. pr. Ch. 96, 259.)

---

**Ueber die Destillationsproducte des milchsauren Kalks.** Von A. Claus. Bei der Destillation von trocknem milchsauren Kalk ging zunächst Wasser, dann bei erhöhter Temperatur ein widrig brenzlich riechendes, auf dem Wasser schwimmendes Oel über und zugleich entwickelten sich nicht condensirbare Gase. In der wässrigen Lösung wurde Acrylsäure[2]) nachgewiesen. Das Oel destillirte zwischen 75—210° über und hinterliess einen dicken harzartigen Syrup, aus dem beim Behandeln mit Kalilauge Carbolsäure ausgezogen werden konnte. Auch das von 75—210° überdestillirte Oel gab an Kalilauge Carbolsäure ab. Aus dem von Kalilauge nicht gelösten Oel konnte durch fractionirte Destillation keine reine, constant siedende Substanz abgeschieden werden. Metaceton, welches Favre bei der Destillation von milchsaurem Kalk erhielt, schien nicht darin enthalten zu sein. (Ann. Ch. Pharm. 136, 287.)

---

**Ueber die hydraulischen Eigenschaften der Magnesia.** Von H. St.-Claire Deville. Ein Stück Magnesia, durch Glühen von Chlormagnesium bereitet, hatte einige Monate unter einem Wasserhahne im Laboratorium und dann 6 Jahre lang an der Luft gelegen. Die Magnesia war dadurch in ein sehr hartes (sie ritzte Marmor), in dünnen Schichten durchscheinendes und krystallinisches Hydrat verwandelt. Dieses enthielt nur 8,3% $CO_2$, demnach zieht die Magnesia keine Kohlensäure an. Wurde durch Glühen des salpetersauren Salzes bereitete Magnesia mit ausgekochtem Wasser in zugeschmolzenen Röhren einige Wochen lang aufbewahrt, so bildet es ein ebenso festes Hydrat, welches lufttrocken der Formel MgO.HO entsprach. Schüttet man feingesiebte Magnesia[3]) in eine Glasröhre und giesst Wasser darauf, so wird in Folge der Volumvergrösserung, wegen Bildung des Hydrats, die Röhre zersprengt. — Mit Magnesia lassen sich Abdrücke darstellen wie mit Gyps, die ein marmorartiges Ansehen haben. — Wird Magnesia 12 Stunden lang der Weissgluth ausgesetzt, so hat sie ihre hydraulischen Eigenschaften fast ganz verloren. — Ein Gemenge von Kreide oder Marmor und Magnesia bildet mit Wasser angerührt, einen plastischen Brei, der sich sehr zu Abgüssen eignet und beim Liegen unter Wasser Abdrücke von ausserordentlicher Festigkeit liefert. — Gyps ver-

---

1) Diese Zeitschr. N. F. 1, 689.

2) Nach Moldenhauer (Ann. Ch. Pharm. 131, 335) entsteht bei trockner Destillation des milchsauren Bleis keine Acrylsäure. F.

3) Es ist hier und in der Folge nur von durch Glühen des Chlormagnesiums oder salpetersauren Magnesiums bereiteter Magnesia die Rede.



mindert die hydraulischen Eigenschaften der Magnesia. — Werden magnesiareiche Dolomite auf 300 400° erhitzt, so erhärten sie sehr rasch unter Wasser und bilden eine steinharte Masse. Glüht man den Dolomit so stark, dass etwas Kalk entsteht, so sondert sich kohlensaurer Kalk in der Arragonitform, in feinen Adern ab. Erhitzt man den Dolomit bis zur Rothgluth, so zerfällt er beim Behandeln mit Wasser. (Compt. rend. 61, 975.)

---

**Ueber Phosphorsäure-Aether.** Von L. Carius. Der Verf. hat früher (Beitrag zur Theorie der mehrbasischen Säuren 1861, S.) den Siedepunct des Phosphorsäure-Athers, den er bei der Einwirkung von absolutem Alkohol auf Phosphorsäure-Anhydrid erhielt, bei 138—143° gefunden. Seitdem fand Limpricht (diese Zeitschr. N. F. 1, 471) den Siedepunct des Aethers bei 215°. Der Verf. bestätigt jetzt Limpricht's Angabe. Der früher von ihm erhaltene Aether enthielt noch viel Alkohol beigemengt. Der Versuch lässt sich zweckmässig abändern, indem man wasserfreie Phosphorsäure in gut verschliessbaren Gefässen mit ihrem 3—4fachen Volumen reinen Aethers übergiesst und dann eine für die ganze Menge Phosphorsäure nur etwa halb genügende Menge wasserfreien Alkohol hinzusetzt. Es bildet sich dann rasch neutraler Aether und Diäthylphosphorsäure, welche beide im Aether gelöst werden, während die übrige Phosphorsäure mit dem gebildeten Wasser eine zähe, in Aether fast unlösliche Masse bildet. Durch Destillation der nach Entfernung des Aethers restirenden Flüssigkeit erhält man reichliche Mengen von Phosphorsäure-Aether. Derselbe zersetzt sich mit Wasser rasch unter Bildung von Diäthylphosphorsäure.

(Ann. Ch. Pharm. 137, 121.)

---

**Ueber die Verbindungen des Epichlorhydrins mit Säure-Chloriden und Anhydriden.** Von P. Truchot. Nach Reboul und Lourenço verbindet sich das *Epichlorhydrin* $C_3H_5ClΘ$ (einfach-salzsaurer Glycidäther) mit Säuren, Alkoholen und Aethern zu Glycerin-Aethern. Der Verf. findet, dass sich das Epichlorhydrin in gleicher Weise mit den Chloriden und Anhydriden der Säuren zu Aethern des Glycerins verbindet.

$$\textit{Acetodichlorhydrin}\ \left.\begin{matrix}C_3H_5\\C_2H_3Θ\end{matrix}\right\}Θ\atop Cl_2 = \left.C_3H_5\right\}Θ\atop Cl + \left.C_2H_3Θ\right\}\atop Cl\ ,\ \textit{Epichlorhydrin}$$

und *Chloracetyl* verbinden sich schon bei gewöhnlicher Temperatur nach 15tägigem Stehen, rascher beim Erhitzen auf 100°, im zugeschmolzenen Rohr. Nach 2—3maligem Rectificiren gewinnt man leicht das schon von Berthelot beschriebene *Acetodichlorhydrin*, Siedep. = 202 203°, bei 740 Millim., sp. Gew. = 1,283 bei 11°.

*Butyrodichlorhydrin* $C_3H_5(C_4H_7Θ)Θ.Cl_2$, wie die Essigsäure-Verbindung erhalten. Siedepunct 226—227° bei 738 Millim., spec. Gew. = 1,194 bei 11°.

*Valerodichlorhydrin* $C_3H_5(C_5H_9Θ).Θ.Cl_2$. Siedepunct 245° bei 737 Mm., spec. Gew. = 1,149 bei 11°. Der Geruch erinnert an den des Essigsäure-Amyläthers.

*Benzodichlorhydrin* bildet sich beim Erhitzen auf 100° von Epichlorhydrin und Chlorbenzoyl nur in geringer Menge. Viel mehr erhält man durch 4stündiges Erhitzen auf 180°. Bei einem Drucke von 4—5 Centim. siedet es stetig bei 222°. Unter gewöhnlichem Drucke zersetzt es sich über 300°. — Oelige Flüssigkeit, die bei —10° zähe wird, von angenehmen Benzoegeruch, spec. Gew. = 1,441 bei 8°. — Die Säurechloride verbinden sich auch mit mehreren Molecülen des Epichlorhydrins und bilden dann Aether der *Polyglycerine* von Reboul und Lourenço.

*Diacetochlorhydrin* $C_3H_5(C_2H_3Θ)_2.Θ_2.Cl$ bildet sich durch 4stündiges

Erhitzen von Epichlorhydrin und *Essigsäure-Anhydrid* auf 180°. Siedep. 245° bei 740 Mm., spec. Gew. = 1,243 bei 4°. — Auch hier bilden sich höher condensirte Verbindungen. (Compt. rend. 61, 1170.)

---

**Ueber das Vorkommen von Thallium und Indium auf dem Harz.** Von A. Streng. Selenquecksilber von Clausthal gab keine Thl-Reaction, Selenquecksilberblei von Lerbach dagegen eine starke Reaction.

*Oberharzer Hüttenproducte.* Starke Thalliumreaction: Rauch vom Abtreiben des Silbers auf Clausthaler Hütte. Wenig Thallium enthalten der Abzug oder Abstrich vom Abtreiben des Silbers, Rauch vom Schliechschmelzen. Deutlich nachweisbare Spuren von Thl enthielt das Reichblei vom Pattinsoniren des Lautenthaler Werkbleis In allen diesen Producten war kein *Indium* nachzuweisen.

*Unterharzer Hüttenproducte vom Verschmelzen der Rammelsberger Erze.* Mutterlauge von der Verarbeitung der Röstesohlen auf Vitriole enthält viel Thl und ist auch verhältnissmässig reich an Indium. Die thalliumreiche Mutterlauge aus der Zinkvitriolsiederei zu Juliushütte, giebt keine Indiumreaction. — Mutterlauge von der Kupfervitriolsiederei zu Oker, giebt sehr starke Thallium- und Indiumreaction. Der bei dieser Auflösung von Kupfer in verd. Schwefelsäure sich abscheidende Au- und Ag-haltige Schlamm, in welchem auch Pb, As, Sb, Co, Ni u. s. w. enthalten sind, giebt sehr starke Thallium- und Indiumreaction. (Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 1865, Nr 23.)

---

**Ueber einige Eigenschaften der Ameisensäure.** Von F. V. Jodin. Während sich bei Gegenwart von $NH_3$, KO, $PO_5$ u. s. w., in zuckerhaltigen Flüssigkeiten oder in *neutralen* Lösungen von Wein-, Bernstein-, Oxal- oder Essigsäure Hefe und andere Pilze leicht entwickeln, konnten ähnlich bereitete Ameisensäurelösungen über 6 Monate ohne alle Veränderung aufbewahrt werden. Nur wenn der Ameisensäurelösung Zucker zugesetzt wurde, entwickelten sich die Hefepilze und der Gehalt an Ameisensäure in der Flüssigkeit verminderte sich. In allen Fällen dürfen die Lösungen keine *freie* Ameisensäure enthalten, denn schon ein Gehalt von 0,1% dieser Säure verhindert vollkommen die Entwicklung von Pilzen. Es ist dies um so auffallender, als in Lösungen, die 0,5—0,6% HCl enthalten, die Pilze sich, wenn auch langsamer entwickeln. Die Ameisensäure ist sogar wirksamer als eine gleiche Menge Carbolsäure. Beim Fleisch kehren sich übrigens die Verhältnisse um. Mit carbolsäurehaltigem Wasser übergossenes Fleisch fault viel langsamer als ein in ameisensäurehaltigem Wasser befindliches, und letzteres fault wieder viel langsamer als in reinem Wasser befindliches. Das in ameisensaurem Wasser aufbewahrte Fleisch war bedeckt mit einer dicken Mycoderma-Schicht. Nach einiger Zeit reagirte das Wasser in allen 3 Versuchen alkalisch. (Compt. rend. 61, 1179.)

---

**Ueber die Bestimmung des Schwefelwasserstoffs in Mineralwassern.** Von M. Lyte. Ein vom Verf. untersuchtes Mineralwasser enthielt neben $H_2S$ *Eisenvitriol.* Die Bestimmungen des $H_2S$ durch Fällen mit Silberlösung oder Titriren mit Jod oder arseniger Säure fielen dadurch fehlerhaft aus. Der Verf. versetzte daher das Wasser so lange mit frisch gefälltem, gut gewaschenem schwefelsauren Blei bis der Niederschlag nur noch grau erschien, aller $H_2S$ also sicher entfernt war. Der Niederschlag wurde dann nach dem Waschen durch Erwärmen mit essigsaurem Ammoniak vom überschüssigen schwefelsauren Blei befreit und das rückständige Schwefelblei nach dem Oxydiren mit Salpetersäure, in bekannter Weise als schwefelsaures Blei bestimmt. (Chem. News. 12, 308.)

---

**Ueber eine neue Bildungsweise der Dichloressigsäure.** Von E. J. Maumené. Die gechlorten Aldehyde zersetzen sich bekanntlich mit Wasser in die Fettsäuren und Salzsäure:

$$C_2H_3ClO + H_2O = C_2H_4O_2 + HCl$$
$$C_2H_2Cl_2O + H_2O = C_2H_3ClO_2 + HCl$$
$$C_2Cl_4O + H_2O = C_2HCl_3O_2 + HCl$$

Das *Chloral* $C_2HCl_3O$ müsste also mit Wasser in HCl und *Dichloressigsäure* zerfallen, es bildet aber bekanntlich mit $H_2O$ ein Hydrat. Erhitzt man aber Chloralhydrat mit Silberoxyd in einem Aetherbade, so bildet sich Dichloressigsäure. Unterwirft man rohes, mit schlecht getrocknetem Chlor bereitetes Chloral der Destillation, so fängt es bei 85° zu sieden an. Der Siedepunct steigt aber fortwährend und über 170° geht fast reine Dichloressigsäure über. (Compt. rend. 61, 953.)

---

**Massanalytische Bestimmung des Schwefelarsens.** Von Dr. Graeger. Das Schwefelarsen wird in Wasser suspendirt, reines kohlensaures Natron hinzugefügt und hierauf mit Jodlösung bei Gegenwart von Stärke titrirt. Die Reaction verläuft glatt nach der Gleichung

$$AsS_3 + 5J + 5HO = AsO_5 + 5HJ + 3S$$

Dem Schwefelarsen darf natürlich nicht die kleinste Spur von Schwefelwasserstoff mehr anhängen. (Journ. pr. Ch. 96, 261.)

---

**Ueber ein verschiedenes Verhalten des Rohrzuckers und Traubenzuckers.** Von J. Nicklès. Erhitzt man Rohrzucker in einem zugeschmolzenen Rohre mit *Chlorkohlenstoff* $CCl_4$ (durch Zersetzen von $CS_2$ mit Chlor und Wasserdampf bereitet), einige Zeit auf 100°, so färbt sich der Zucker immer dunkler und zuletzt vollkommen schwarz. *Traubenzucker* bleibt unter diesen Verhältnissen unverändert. Wahrscheinlich wird im ersten Fall die Schwärzung durch die Bildung einer geringen Menge HCl bewirkt, welche bekanntlich nach P. Baullay den Rohrzucker schwärzt.

*Weinsäure* wurde durch 5stündiges Erhitzen mit $CCl_4$ im zugeschmolzenen Rohr auf 100° nicht verändert. Erhitzte man aber ein trocknes Gemenge von Traubenzucker und Weinsäure mit $CCl_4$ auf 100°, so trat Bräunung und Zersetzung ein und das Rohr enthielt freies Chlor. In diesem Falle war durch die Vereinigung der Weinsäure mit dem Traubenzucker Wasser abgeschieden worden, welches offenbar die Zersetzung einleitete. (Compt. rend. 61, 1053.)

---

**Ueber gerbsaures Zinkoxyd.** Von C. Waeber. Man löst 100 Thl. essigsaures Zink in 500 Thl. Wasser, und setzt unter Umrühren eine Lösung von 175 Thl. Gerbsäure hinzu. Wegen der frei werdenden Essigsäure bleibt ein grosser Theil der Verbindung gelöst, man verdampft daher das Ganze im Wasserbade zur Trockne. Man erhält dann das gerbsaure Zinkoxyd als ein gelbgraues, in Wasser unlösliches Pulver. Formel $2(C_{27}Zn_3H_{19}O_{17}) + 3H_2O$. Das Krystallwasser entweicht beim Erhitzen über 100°. (Pharm. Zeitschr. f. Russl. 4, 59.)

---

# Ueber isomere Benzoe- und Nitrobenzoesäuren.

Von E. J. Mills.

(Chem. Soc. J. [2] 3, 319.)

In einer mit E. Reichenbach ausgeführten Untersuchung (Ann. Ch. Pharm 132, 137) zeigte ich, dass die aus *Nitrodracylsäure* entstehende Säure $\mathrm{C_7H_6O_2}$ vollkommen identisch mit Benzoesäure ist. Namentlich liess sich daraus durch Behandeln mit Salpeter-Schwefelsäure gewöhnliche Nitrobenzoesäure darstellen. Der Verf. hat aber nur unsere erste, mit J. Wilbrand publicirte Abhandlung (Ann. Ch. Pharm. 128, 257) gelesen und glaubte daher, die Frage nach der Isomerie der Dracylsäure sei noch eine offene. Er hat desshalb beide Benzoesäuren einer erneuten Untersuchung unterworfen und ist dabei zu Resultaten gelangt, welche von den von Reichenbach und mir erhaltenen abweichen. Der Grund dieser Differenz ist aus dem Folgenden leicht erklärlich.

*α-Nitrobenzoesäure.* So bezeichnet der Verf. die gewöhnliche, durch Nitrirung der Benzoesäure entstehende Nitrobenzoesäure. Die Nitrodracylsäure nennt er β-Nitrobenzoesäure. In gleicher Weise mag, um Wiederholungen zu vermeiden, *α-Benzoesäure* die gewöhnliche Benzoesäure (aus Benzoeharz), und *β-Benzoesäure* die aus der Nitrodracylsäure in bekannter Weise dargestellte Benzoesäure bedeuten.

Der „einzig zuverlässige" Weg α-Nitrobenzoesäure zu bereiten, ist nach dem Verf. ein 18stündiges Kochen von α-Benzoesäure mit höchst conc. Salpetersäure. Zur Reinigung(!) wäscht man das Präparat mit kaltem Wasser ab. Die so bereitete „normale" α-Nitrobenzoesäure schmilzt bei 128°. Sie löst sich bei 13° in 352,5 Thln. Wasser. — Jeder Chemiker, der sich mit der Darstellung der Nitrobenzoesäure beschäftigt hat, weiss, dass das obige Verfahren das unzweckmässigste ist. Ebenso allgemein bekannt ist, dass der Schmelzpunct der *reinen* Nitrobenzoesäure höher liegt als 128°. Naumann fand ihn bei 141—142°, eine Zahl, die wir vollkommen bestätigen können.

*β-Nitrobenzoesäure* (Nitrodracylsäure) stellte der Verf. nach dem von uns angegebenen Verfahren dar, fand nur das schliessliche Umkrystallisiren aus Weingeist überflüssig. Die Ausbeute an Nitrodracylsäure, beim Oxydiren des Toluols, entspricht nach dem Verf. der Gleichung:

$$6\,\mathrm{C_7H_8} + 17\,\mathrm{NHO_3} = 5\,\mathrm{C_7H_6(NO_2)_2} + \beta\,\mathrm{C_7H_5(NO_2)O_2} + 15\,\mathrm{H_2O} + 3\,\mathrm{N_2O_4}.$$

1 Theil $\beta\,\mathrm{C_7H_5(NO_2)O_2}$ löst sich bei 14° in 2630 Theilen Wasser.

*Jodwasserstoff* reducirt beide Nitrosäuren zu Amidosäuren. Man kocht die Säuren mit mässig concentrirtem HJ, verdunstet zur Trockne und erhitzt den Rückstand so lange auf 100°, als sich noch Jod ver-

flüchtigt. Man krystallisirt dann das Product noch einmal aus Wasser um. β-Nitrobenzoesäure wird erst bei höherer Temperatur von HJ zersetzt, als α-Nitrobenzoesäure. In einer graphischen Darstellung versinnlicht der Verf. das Verhalten beider Nitrosäuren gegen HJ von verschiedener Concentration.

α $C_7H_5(NH_2)O_2$.HJ ist eine ziemlich beständige Verbindung. Löst sich leicht in kaltem Aether, Alkohol und heissem Wasser und krystallisirt aus dieser Lösung.

β $C_7H_5(NH_2)O_2$.HJ ist weniger löslich und färbt sich leicht an der Luft, namentlich beim Erwärmen. —

*Verhalten der Benzoesäuren gegen Salpetersäure.* α- und β-Benzoesäure wurden in der oben beschriebenen Weise mit Salpetersäure behandelt, und wurde die Flüssigkeit nicht mit Wasser gefällt, sondern bei 100° verdunstet. Den Rückstand brachte der Verf. auf Filtrirpapier und erhitzte ihn einige Stunden lang bei 100°. Es sublimirten dann weisse Krystalle, die durch Behandeln mit Alkohol gereinigt wurden. Sie lösten sich sehr leicht in kaltem Alkohol und Äther, sehr wenig in heissem Wasser. Eine sehr leicht schmelzbare Substanz hatte sich gleichzeitig ins Papier gezogen. Sie wurde daraus mit Aether ausgezogen, die ätherische Lösung verdunstet und der Rückstand nach dem Trocknen bei 100° analysirt.

Der Verf. fand die Eigenschaften der β-Benzoesäure in der That äusserst nahe übereinstimmend mit denen der α-Benzoesäure. So zeigte auch der Aether der β-Säure denselben Geruch, wie derjenige der α-Säure. Nur in ihrem Verhalten gegen Salpetersäure unterschieden sie sich. Die aus β-Benzoesäure erhaltenen Krystalle zeigten nach einer Verbrennung (N-Bestimmung wurde nicht ausgeführt), die Zusammensetzung der *Dinitrobenzoesäure* und schmolzen bei 201,9 (corr.). — Die gleichzeitig gebildete leicht schmelzbare Säure stand, ihrer Zusammensetzung nach, zwischen Mono- und Dinitrobenzoesäure.

Die Krystalle, welche aus β-Benzoesäure erhalten wurden, schmolzen bei 137,5° (cor.) und nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünnter Salpetersäure bei 136,3° (cor.). Sie besassen genau die Zusammensetzung der *Mononitrobenzoesäure.* 1 Th. löste sich bei 13 in 422,2 Thln. Wasser. Die gleichzeitig erhaltene leicht schmelzbare Substanz hat der Verf. nicht untersucht. — Hier ist der Verf. im Widerspruch mit seinen früheren Angaben. Das „einzig zuverlässige" Verfahren „normale" α-Nitrobenzoesäure darzustellen, ist, wie er oben sagt, ein 18stündiges Kochen mit Salpetersäure. Und nun nimmt er Benzoesäure (aus Benzoeharz) und erhält doch daraus eine Nitrobenzoesäure von anderem Schmelzpunct und anderer Löslichkeit, als die „normale" Säure. Er betrachtet sie als physikalisch-isomer mit letzterer.

*Verhalten der α-Benzoesäure gegen Salpeter-Schwefelsäure.* Erhitzt man α-Benzoesäure in einem verschlossenen Gefäss mit einem Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure auf 100° und verdünnt dann mit Wasser, so erhält man einen Niederschlag von *Nitrobenzoe-*

*säure*, die aber höher schmilzt (beob. 136,5° cor.) und in Wasser weniger löslich ist, als die „normale" Säure. Die Umwandlung dieser Säure in *Dinitrobenzoesäure*, mit dem Schmelzpunct 206,7° (cor.), erfolgt nur langsam. — Aus der sauren Flüssigkeit, welche von der gefällten Nitrobenzoesäure abfiltrirt wurde, entfernte man die Schwefelsäure durch Baryt und dampfte die Flüssigkeit zur Trockne ein. Der Rückstand bestand aus einem Gemenge von Nitrobenzoesäure, die sich durch $CS_2$ ausziehen liess, und etwas Dinitrobenzoesäure.

Erhitzt man *β-Nitrobenzoesäure* in gleicher Weise mit Salpeter-Schwefelsäure, so bleibt die Säure unverändert. Erhitzt man aber einige Stunden auf 115° und verdünnt dann mit Wasser, so erhält man einen Niederschlag von *Dinitrobenzoesäure*. Diese Säure löste sich sehr leicht in kaltem Alkohol und Aether und ziemlich leicht in siedendem Wasser. Sie schmolz bei 161,9°, als sie aber einige Monate aufbewahrt worden war, während welcher Zeit sie einmal einige Stunden lang der Hitze des Wasserbades ausgesetzt war, zeigte sie den Schmelzpunct 184,3°(!). Säure von einer andern Darstellung schmolz bei 166,5°. Aus der Mutterlauge, von der Darstellung der Dinitrobenzoesäure, wurde noch etwas einer gleich zusammengesetzten, bei 153,1° schmelzenden Säure abgeschieden.

Nach dem Obigen hält der Verf. den Schluss für berechtigt, dass es *zwei* Benzoesäuren giebt. Er stützt diese Behauptung namentlich auf den Umstand, dass die *β*-Benzoesäure schon durch blosses Erhitzen mit einfacher Salpetersäure in Dinitrobenzoesäure übergeführt wird. Reichenbach und ich haben aber gezeigt, dass Benzoesäure sogar mit Salpeter-Schwefelsäure zunächst nur Mononitrobenzoesäure liefert, die wir analysirten und in allen Stücken vollkommen identisch fanden mit gewöhnlicher Nitrobenzoesäure. Wenn der Verf. ein anderes Resultat erhalten hat, so liegt es nur daran, dass er mit sehr unreinem Material arbeitete. In einigen Abhandlungen haben wir den ausserordentlichen Einfluss gezeigt, den selbst geringe Beimengungen auf die Natur der aromatischen Säuren äussern. In einer mit E. Reichenbach publicirten Abhandlung (Ann. Ch. Pharm. 132, 309) hoben wir besonders hervor, dass bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf eine siedende alkoholische Lösung von Amidobenzoesäure u. s. w., die Bildung secundärer Zersetzungsproducte nicht zu vermeiden ist. Der Verf. hat unsere Abhandlung nicht gelesen und es versäumt sich mit diesen Erfahrungen bekannt zu machen. Seine Reinigungsmethoden sind von der unvollkommensten Art, über die Reindarstellung der *β*-Benzoesäure speciell giebt er nichts an. Daher ist es ihm denn auch gelungen, schon durch blosse Salpetersäure eine Dinitrosäure zu erhalten! Man weiss, wie hartnäckig die Säuren der Benzoereihe der weitern Nitrirung widerstehen. Eine Dinitrosäure konnte bis jetzt *nur* durch Salpeter-Schwefelsäure und auch dann nur sehr langsam gebildet werden. Mit blosser Salpetersäure ist noch nie eine solche Säure dargestellt worden.

Mit wie unreinem Material der Verf. gearbeitet hat, sieht man

am schlagendsten aus den mitgetheilten Versuchen über das Verhalten der Nitrodracylsäure ($\beta$-Nitrobenzoesäure) gegen Salpeter-Schwefelsäure. Hierbei will er nämlich Dinitrobenzoesäure erhalten haben, eine Beobachtung, der wir auf das allerentschiedenste widersprechen müssen. Wir haben Nitrodracylsäure *Tage lang* mit Salpeter-Schwefelsäure *gekocht*, ohne dass die geringste Veränderung der Säure eingetreten wäre. Selbst beim Erhitzen der Nitrodracylsäure mit höchst conc. Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr, wodurch Lautemann und d'Aguiar die Darstellung eines Tetranitro-Naphtalins gelang, haben wir keine weitere Nitrirung beobachten können. Brom ist ohne alle Wirkung auf Nitrodracylsäure. So gross ist die Beständigkeit dieser Säure, dass man sie ohne Zersetzung mit Chlorkalklösung kochen kann, wobei doch sonst fast alle Nitrokörper unter Bildung von Chlorpikrin zerfallen. Nur der beigemengte Farbstoff wird dabei zerstört und dieses Verhalten giebt daher ein sehr bequemes Mittel ab, die Nitrodracylsäure von blendender Weisse und Reinheit zu erhalten. — Stark mit Benzoesäure und Nitrobenzoesäure verunreinigte Nitrodracylsäure wird natürlich in Folge dieser Beimengungen die Bildung einer Dinitrosäure ermöglichen und mit einer solchen hat daher der Verf. gearbeitet. So wenig Uebung und Fertigkeit besitzt der Verf. im Behandeln der aromatischen Verbindungen, dass er sogar den Schmelzpunct einer und derselben Substanz bei 2 Beobachtungen um 24° verschieden findet. — Die Tendenz unserer Zeitschrift erheischt es, dass wir auch über die obige Arbeit berichten. Wir können aber nur bedauern, dass der Verf. die viele Zeit und Arbeit auf so fruchtlose Weise verschwendet hat. B.

---

## Verhalten der Chlorsäure und ihre Analyse.

Von H. Toussaint.

(Ann. Ch. Pharm. 137, 114.)

Die Säuren des Chlors, mit Ausnahme der Ueberchlorsäure, werden in verdünnter wässriger Lösung durch salpetrige Säure sofort reducirt. Aus chloriger und unterchloriger Säure entsteht sofort Chlorwasserstoff, aus Chlorsäure zunächst chlorige Säure. Freies Chlor wird in wässriger Lösung in Chlorwasserstoff verwandelt. Ueberchlorsäure erleidet keine Veränderung. Dies Verhalten kann zur quantitativen Bestimmung von Chlorsäure und chloriger Säure benutzt werden. Man wendet zu diesem Zweck am besten eine verdünnte Lösung von salpetrigsaurem Blei an, die sich durch Einleiten von Kohlensäure in unter Wasser aufgeschlämmtes, basisch-salpetrigsaures Salz leicht darstellen und in mit Glasstopfen verschlossenen, ganz damit gefüllten Flaschen lange aufbewahren lässt. Man versetzt die verdünnte wäss-

rige Lösung der zu prüfenden Substanz mit einem kleinen Ueberschuss von salpetrigsaurem Blei, säuert mit Salpetersäure an, erwärmt und fällt das Chlor als Chlorsilber aus. Man kann die Bestimmung auch volumetrisch ausführen. Zu dem Zweck bereitet man sich ausser der verdünnten Bleilösung noch eine Normallösung von chlorsaurem Kali, welche in 1 Cc. 0,01227 Grm. (0,0001 Aeq.) Salz enthält und, wenn häufig Bestimmungen auszuführen sind, auch eine Lösung von salpetersaurem Silber von annähernd bekanntem Gehalt (17 Grm. Salz in 100 Cc.). — Zur Ausführung der Titrirung, z. B. zur Feststellung des Gehaltes der Bleilösung, wird die stark verdünnte Lösung von chlorsaurem Kali in einer mit eingeriebenem Glasstöpsel verschliessbaren Flasche mit einigem Ueberschuss von der Lösung von salpetersaurem Silber versetzt, mit Salpetersäure stark angesäuert, die verschlossene Flasche im Wasserbade erhitzt und unter häufigem Umschütteln, damit das entstehende Chlorsilber sich besser absetzt, die Lösung des salpetrigsauren Bleis so lange zugetröpfelt, bis ein neuer Tropfen keine Ausscheidung von Chlorsilber mehr bewirkt. Zum guten Gelingen ist besonders eine sehr starke Verdünnung der Lösungen erforderlich. Die Anwesenheit von überchlorsauren Salzen, Chlormetallen oder Chlorwasserstoff übt selbstverständlich auf die Resultate der Titrirung keinen Einfluss aus. — Es ist nicht zweckmässig eine grössere Menge der titrirten Bleilösung länger als auf 8 Tage vorräthig zu halten, da diese in nicht ganz gefüllten Flaschen allmählich verändert wird.

Umgekehrt, lässt sich diese Methode auch zur Bestimmung der salpetrigen Säure benutzen. Man versetzt dann die stark verdünnte Lösung der Säure oder ihrer Salze mit einem Ueberschuss der Lösung von chlorsaurem Kali von bekanntem Gehalt, säuert mit Salpetersäure stark an und titrirt den Ueberschuss an chlorsaurem Kali wie oben. Dabei ist jedoch grosse Vorsicht erforderlich, dass nichts von der aus dem Ueberschuss von Chlorsäure gebildeten chlorigen Säure verloren gehe.

---

## Beitrag zur Kenntniss der Schwefelcyanmetalle.

Von W. L. Clasen.

(J. pr. Chem 96, 349.)

Zur Darstellung der Schwefelcyanwasserstoffsäure wurden gleiche Atome reines Rhodankalium und Schwefelsäurehydrat, letzteres mit dem vierfachen Gewicht Wasser verdünnt, der Destillation unterworfen. Die Einwirkung ging sehr ruhig von Statten, im Rückstand blieb neben schwefelsaurem Kali das sogenannte gelbe Schwefelcyan. Die übergehende Säure enthielt noch Schwefelwasserstoff, Cyanwasserstoff,

Schwefelkohlenstoff und ausgeschiedenen Schwefel. Die gebildete Menge von Schwefelkohlenstoff war unter sonst gleichen Umständen eine sehr verschiedene, bisweilen unterblieb seine Bildung ganz, bisweilen bestand der grösste Theil des Destillates daraus. Von den beigemengten flüchtigen Körpern liess sich die Säure leicht durch mehrtägiges Stehen an der Luft in flachen Schalen befreien, eine Spur von Schwefelkohlenstoff aber blieb stets zurück. Die so gewonnene Säure war farblos, fast geruchlos und besass bei 10° das spec. Gew. 1,0013. Sie wurde zu den folgenden Versuchen benutzt.

1. *Rhodanwasserstoff und Chromoxydhydrat.* Frisch gefälltes und gut ausgewaschenes Chromoxydhydrat löst sich in der Kälte leicht in der Rhodanwasserstoffsäure zu einer grün-violetten Lösung, die beim Erwärmen sofort intensiv grün wird. Die kalt bereitete Lösung hinterlässt, über Schwefelsäure verdunstet, einen schwarzgrünen, glasig-amorphen, an der Luft zerfliesslichen Rückstand, der sich beim Erhitzen auf dem Platinblech stark aufbläht und beim Glühen reines Chromoxyd hinterlässt. Die Lösung mit Kali und wenig Eisenchlorid versetzt giebt die Rhodanreaction. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $2Cr.3CyS_2$. Eine krystallisirbare Modification des Schwefelcyanchroms konnte nicht dargestellt werden.

2. *Rhodanwasserstoff und Zinnoxydulhydrat.* Wird der mit kohlensaurem Ammoniak aus der Zinnchlorürlösung gefällte und mit luftfreiem Wasser rasch ausgewaschene Niederschlag feucht, mit der Rhodanwasserstoffsäure übergossen, so färbt sich die ganze Masse sofort gelb, der grösste Theil des Zinnoxyduls wird gelöst, ein kleinerer bleibt als hellorangegelber flockiger Niederschlag zurück. Die Zusammensetzung dieses Rückstandes konnte der Verf. aus Mangel an Material nicht ermitteln, vielleicht ist er ein basisches Rhodanzinn, wenigstens giebt er in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff behandelt neben schwarzem Schwefelzinn Rhodanwasserstoff. — Das farblose Filtrat von diesem Rückstande trübte sich beim Stehen an der Luft, schneller beim Kochen und schied weisses Zinnoxydulhydrat ab. Beim Eindampfen im Wasserbade setzte sich fortwährend grauschwarzes wasserfreies Zinnoxydul ab und die genügend weit eingeengte Lösung gab nach der Filtration prachtvoll citrongelbe luftbeständige Krystallrosetten von *Schwefelcyanzinn* $SnCyS_2$. Die Krystalle waren wasserfrei und zersetzten sich über 100°, sie zeigten, wenn auch nicht auffallend, Dichroismus, indem sie das Licht nach manchen Richtungen hin blau reflectirten. Beim Erhitzen auf Porzellan färbt sich das Salz erst braun, dann schwarz, ohne seinen äussern Habitus (Krystallform, Glanz u. s. w.) zu ändern; bei stärkerem Erhitzen schmilzt es und hinterlässt Schwefelzinn. Entfernt man den anfänglich schwarzen voluminösen Rückstand nach kurzem Erhitzen vom Feuer, so zeigt er mehrere Stunden lang eine eigenthümlich violettrothe Lichterscheinung. Das Schwefelcyanzinn ist löslich in absolutem Alkohol, auch in Kalilauge löst es sich leicht unter Abscheidung von schwarzem Zinnoxydul und Bildung eines beim Verdunsten

in gut ausgebildeten weissen Tafeln krystallisirenden Doppelsalzes; in Rhodankalium löst es sich beim Erwärmen unter Abscheidung von braunem Schwefelzinn, das Filtrat davon setzt beim freiwilligen Verdampfen zuerst Krystalle von Rhodanzinn und schliesslich von Rhodankalium ab. — Versuche, das Rhodanzinn durch Eindampfen der vermischten Lösungen von Zinnchlorür und Rhodankalium darzustellen, führten zu keinem Resultat.

3. *Rhodanwasserstoff und Zinn- und Antimonoxydhydrat.* Die frisch gefällten Oxyde lösten sich in der Säure nicht oder doch nur spurweise auf, so dass Verbindungen damit nicht dargestellt werden konnten. Durch Vermischen der Lösungen von Antimonchlorür und Rhodankalium und Verdunsten im Wasserbade wurde eine Menge feiner federartig gebogener gelber Krystalle erhalten, die sich bei genauerer Untersuchung aber als Xanthanwasserstoffsäure erwiesen.

---

## Ueber Hesperidinzucker.

Von Dr. Fritz Dehn.

(Zeitschr. Rübenzucker-Ind. 1865, 564.)

Der Verf. hat im Laboratorium des Herrn Prof. Will in Giessen Hesperidin untersucht, welches auf Java bei der Gewinnung von Neroliöl aus den Blüthen von Citrus decumana aus dem wässrigen Destillationsrückstande auskrystallisirt war. Dieses Hesperidin ist ein Glucosid, denn es lässt sich durch verdünnte Säuren leicht spalten in einen in Wasser unlöslichen krystallisirbaren Körper und in Zucker.

Die Reindarstellung des Hesperidinzuckers gelingt sehr leicht. Hat man die bei der Spaltung des Hesperidins mit verdünnter Schwefelsäure resultirende wässrige Lösung durch Filtriren von dem in Wasser unlöslichen Spaltungsproducte getrennt und mit kohlensaurem Baryt sämmtliche Schwefelsäure entfernt, so verdampft man das Filtrat zur Trockne, löst den Rückstand in heissem starkem Alkohol auf, und überlässt nach dem Filtriren der Krystallisation, welche gewöhnlich bald beginnt. Waren nach 2 Tagen keine Krystalle ausgeschieden, so wurde mit dem gleichen Volum absoluten Alkohols verdünnt und mit dem doppelten Volum Aether geschüttelt, wodurch eine kleine Menge eines braunen Syrups ausgeschieden wurde. Die überstehende klare Flüssigkeit liefert beim freiwilligen Verdunsten den Zucker in wohl ausgebildeten Krystallen, die durch einmaliges Umkrystallisiren aus Weingeist rein erhalten werden.

Der Hesperidinzucker ist leicht schon in kaltem, fast in jedem Verhältniss in heissem Wasser löslich; die wässrige Lösung hinterlässt beim Verdampfen farblosen, strahlig-krystallinisch erstarrenden Syrup; Weingeist von 70 Proc. löst in der Kälte wenig, in der Koch-

hitze eine beträchtliche Menge; beim Erkalten krystallisirt ein grosser Theil aus. In absolutem Alkohol ist die Löslichkeit geringer. Auch weingeisthaltiger Aether löst Spuren.

Die Krystalle krachen zwischen den Zähnen und schmecken etwas süsser als Traubenzucker. Sie schmelzen zwischen 70,5 und 76° C.; bei 100°, rascher bei 110 bis 115°, verlieren sie Wasser; der wasserfreie Zucker krystallisirt beim langsamen Erkalten in strahligen Nadeln. Beim weiteren Erhitzen tritt bei 131° Gelbfärbung, bei 150° Verkohlung ein.

Diese Analyse führt zu der Formel $C_6H_{14}O_6$ für die lufttrockene und $C_6H_{12}O_5$ für die entwässerte Substanz.

Ueber das Reductionsvermögen des Zuckers für die alkalische Kupferoxyd-Lösung wurden Versuche ausgeführt, zu denen eine Fehling'sche Lösung diente, von welcher 10 Cc. 0,05 Grm. Traubenzucker reducirten. Setzte man zu der kochenden Kupferlösung die Zuckerlösung, so trat erst nach längerem Kochen Abscheidung von $Cu_4O$ ein und das Ende der Reduction war nicht sicher zu erkennen. Es wurde daher eine abgemessene Menge der Zuckerlösung mit überschüssiger Fehling'scher Lösung längere Zeit gekocht und das abgeschiedene Kupferoxydul nach dem Auswaschen mit siedendem Wasser getrocknet, und in Kupferoxyd übergeführt.

Die erst nach längerem Kochen beginnende Reduction, sowie die je nach der Dauer des Kochens schwankende Menge des abgeschiedenen Kupferoxyduls scheinen darauf hinzuweisen, dass nicht dem Hesperidinzucker selbst, sondern seinen Zersetzungsproducten die reducirende Eigenschaft zukommt. Kocht man den Zucker mit starker Kalilauge kurze Zeit, so färbt sich die Lösung dunkelgelb und reducirt jetzt die Kupferlösung augenblicklich.

In welcher Richtung aber diese Zersetzung verläuft, bleibt unentschieden. Der weingeistigen Gährung ist der Hesperidinzucker nicht fähig.

In Salpetersäure löst sich der Hesperidinzucker leicht auf unter sehr schwacher Entwickelung brauner Dämpfe; aber selbst nach dem Kochen ist keine Oxalsäure gebildet. Löst man ihn in concentrirter Salpetersäure und setzt Schwefelsäure zu, so entsteht ein weisser Niederschlag, der sich beim Verdünnen mit Wasser noch vermehrt. Es ist dies jedenfalls eine Nitroverbindung, deren Untersuchung durch Mangel an Substanz aber nicht möglich war.

Die wässrige Lösung des Zuckers dreht die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts und zwar für eine 5procentige Lösung und eine Rohrlänge von 200 Millim. um 1 Grad; es berechnet sich hiernach die Molecularrotation zu + 8.

Die Krystalle des Hesperidinzuckers gehören nach den Messungen des Herrn Prof. Knop dem monoklinometrischen Systeme an.

Der Hesperidinzucker ist isomer mit Mannit, Dulcit und dem aus Quercitrin dargestellten Isodulcit. Letzterem steht er am nächsten, unterscheidet sich aber von ihm durch den niedrigeren Schmelzpunct

(Isodulcit schmilzt zwischen 105 und 110 Grad), die Krystallform und das Verhalten zur alkalischen Kupferlösung. Mannit und Dulcit besitzen kein Rotationsvermögen. Er scheint in sehr naher Beziehung zum Pomeranzenblüthenöl zu stehen, denn mehrere Male trat beim Abdampfen der entsäuerten wässrigen Lösung ganz entschieden der liebliche Geruch nach jenem auf. Nach Gladstone besteht das Neroliöl aus einem bei 173 Grad siedenden Kohlenwasserstoff und einem sauerstoffhaltigen Oel, dem der liebliche Geruch zukommt. Auch scheint der Umstand, dass die Blüthen von Citrus aurantium viel Oel, aber kein Hesperidin, die Blüthen von Citrus decumana dagegen weniger Oel, aber relativ viel Hesperidin enthalten, auf innige Beziehungen zwischen beiden Körpern hinzudeuten. Möglicherweise könnte der Zucker zu jenem sauerstoffhaltigen Oel in dem Verhältniss des Alkohols zu dem entsprechenden Aldehyd stehen.

---

# Ueber die Einwirkung des Chlortoluols auf Anilin[1]).

Von M. Fleischer.

Beim Erhitzen von Chlortoluol $C_7H_7Cl$ (Siedepunct 176°) mit Anilin im zugeschmolzenen Rohr findet Zersetzung statt nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Chlortoluol}}{C_7H_7Cl} + \underset{\text{Anilin}}{2\,C_6H_7N} = \underset{\text{salzs. Anilin}}{C_6H_7N, HCl} + \underset{\text{neue Base.}}{C_{13}H_{13}N}$$

Die Verbindung $C_{13}H_{13}N = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_7H_7 \\ H \end{matrix}\right\} N$, die ursprünglich mit Anilin verunreinigt ein gelbes Oel bildete, wurde durch Destillation von demselben befreit, und durch fractionirte Destillation im luftverdünnten Raum ein zwischen 200—220° bei 0,05 Mm. Quecksilberdruck übergehendes öliges Product erhalten, welches längere Zeit einer niedrigen Temperatur ausgesetzt krystallinisch erstarrte. Aus der Lösung in siedendem Weingeist krystallisirt der neue Körper in farblosen vierseitigen Prismen, die unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist und Aether sind, bei 32° schmelzen, aber bei 12° noch nicht erstarren. Mit Säuren bildet er Salze, die sich zum Theil in Berührung mit Wasser oder beim Trocknen über Schwefelsäure oder Kalk zersetzen. Beim Zusammenschmelzen mit Sublimat liefert er eine grüne, mit blauer Farbe in Alkohol lösliche Masse, die bei längerem Erhitzen dunkel wird und an Alkohol einen carmoisinrothen Farbstoff abgiebt. Trotz mancher übereinstimmender Eigenschaften ist diese Verbindung nicht identisch mit dem von Hofmann[2]) beschriebenen Phenyltolylamin.

---

1) C = 12; O = 16.
2) Ann. Ch. Pharm. 132, 291.

Derselbe schmilzt erst bei 87°; mit Salpetersäure übergossen giebt er eine blaue Farbe. Meine Verbindung löst sich in gewöhnlicher Salpetersäure mit gelber, in rauchender mit rother Farbe.

*Das chlorwasserstoffsaure Salz* $C_{13}H_{13}N, HCl$ bildet weisse in heissem Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwerlösliche Krystalle, die sich beim Stehen an der Luft, beim Trocknen über Kalk oder Schwefelsäure grün färben.

*Die oxalsaure Verbindung* $2 C_{13}H_{13}N, C_2H_2O_4$ ist weit beständiger als die salzsaure, krystallisirt aus heissem Wasser und Alkohol, worin sie sich leicht löst, in blendend weissen Blättchen, die bei 155° ohne Zersetzung schmelzen.

*Ein Chlorkadmiumsalz* $C_{13}H_{13}N, CdCl_2$ krystallisirt aus heissem Alkohol in weissen büschelförmig gruppirten Nadeln. In Berührung mit Wasser und beim Trocknen über Schwefelsäure zersetzt es sich.

Bei dem Versuch, die neue Base zu äthyliren, stiess ich auf Schwierigkeiten.

Durch Erwärmen der freien Base mit Benzoylchlorür und Behandlung des resultirenden Oels mit Wasser und Alkali erhält man eine aus siedendem Alkohol in gut ausgebildeten farblosen, sechsseitigen Säulen des klinorhombischen Systems krystallisirende Verbindung von der Zusammensetzung:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_7H_7 \\ C_7H_5O \end{matrix}\right\} N,$$ die leicht löslich in Weingeist, wenig in Aether ist und bei 104° schmilzt.

Ganz concentrirte Salpetersäure bewirkt die Bildung einer Nitroverbindung, in der wahrscheinlich ein At. H durch das Radical $NO_2$ ersetzt ist

Greifswald, am 5. Febr. 1866.

---

## Kleine Mittheilungen

von Robert Otto.

*Ueber die Darstellung des Sulfobenzolchlorürs.* — Die für die Gewinnung des Sulfoxylolchlorürs von H. Yssel de Schepper (diese Zeitschr. N. F. 1, 360) angegebene Methode eignet sich auch für die Darstellung des Sulfobenzolchlorürs am besten. Man reibt äquivalente Mengen von sulfobenzolsaurem Natrium und Phosphorsuperchlorid in einer Porzellanschale zusammen, erwärmt die bald flüssig werdende Masse gelinde auf dem Sandbade, um die grösste Menge des entstandenen Phosphorchlorürs [1]) zu verflüchtigen, trägt den Rückstand in Wasser ein und wäscht das hierbei sich abscheidende Oel zur Entfernung der löslichen Salze wiederholt mit Wasser. Man erhält auf diese Weise das Sulfobenzolchlorür so gut wie rein, nur etwas gelblich

1) $PCl_3\Theta$ ?

gefärbt. Durch Auflösen in Aether oder Alkohol, Behandlung mit Thierkohle u. s. w. kann es farblos erhalten werden. 0,2810 Grm. des so dargestellten, neben Chlorcalcium getrockneten Präparates gaben mit Kalk geglüht 0,2260 AgCl, entsprechend 19,9% Cl. Die Formel des Sulfobenzolchlorürs $C_6H_5ClSO_2$ verlangt 20,1% Cl. — Nach dieser Methode resultirt aus dem sulfobenzolsaurem Salze fast die theoretische Ausbeute an Chlorür, welches für die meisten Verwendungen hinlänglich rein sein dürfte. Hat man ein absolut reines Präparat von constantem Siedepuncte nöthig, so muss man die Rectification im luftverdünnten Raume vornehmen; destillirt man es bei gewöhnlichem Luftdrucke, so zersetzt es sich zum grössten Theile, indem grosse Mengen von Salzsäure entweichen und in der Retorte ein zäher schwarzer Rückstand bleibt. Man erhält so kaum den zehnten Theil des angewandten Chlorürs wieder.

*Ueber die Entstehung von Alloxantin aus Alloxan bei freiwilliger Zersetzung desselben*[1]. — Reines Alloxan, welches in einem Präparatenglase in der Sammlung des hiesigen chemischen Institutes 4 Jahre lang aufbewahrt worden war, sollte behufs der Darstellung von Präparaten in kaltem Wasser gelöst werden. Dabei blieb der grösste Theil ungelöst zurück. Dieser bestand aus Alloxantin. — Leider war es nicht möglich, festzustellen, ob ausser diesem aus dem Alloxan noch ein anderes Zersetzungsproduct entstanden war, denn die wässrige Lösung war sogleich weiter verarbeitet worden. — Von den 3 Molecülen $H_2O$ oder 16,8%, welche man in dem Alloxantin annimmt, verliert dieses bei 300° nach Liebig und Wöhler (nach Liebig, Chim. org. bei 150°) 15,4%[2]. Das auf angegebene Weise entstandene Alloxantin verlor beim Trocknen bis 150° nur 12,7% und 12,5% $H_2O$, bis 180° fand kein weiterer Verlust statt, bei 200° trat bereits Zersetzung ein. Ebenso verhielt sich ein anderes Präparat, welches auf gewöhnliche Weise aus Alloxan erhalten war.

Greifswald, im Januar 1866.

---

## Ueber übersättigte Lösungen.

Von D. Gernez.

(Compt. rend. 61, 847.)

Da Jeannel (d. Zeitschr. N. F. 1, 702) zu anderen Schlüssen über das Krystallisiren der gesättigten Lösungen gelangt ist, wie der Verf. (d. Zeitschr. 1, 402), so hat Letzterer die Versuche Jeannel's wiederholt, dieselben aber nicht bestätigt gefunden. — Eine übersättigte

1) Vergl. über diese Beobachtungen bei Gregory, Ann. Chem. Pharm. 87, 126 oder Jahresber. 1853, 462; Baumert, Pogg. Ann. 110, 93; Heintz, Pogg. Ann. 111, 436 und 112, 79. H.

2) Gmelin Hdbch. 5, 321.

Lösung krystallisirt *nicht,* wenn sie mit einer Lösung desselben Salzes übergossen wird. Dieser Fall tritt nur dann ein, wenn durch ein theilweises Auskrystallisiren, oder sonst wie, eine Spur des festen Salzes in die übersättigte Lösung gelangt. — Nach Jeannel krystallisirt die in einer zugeschmolzenen Retorte befindliche übersättigte Lösung des *weinsauern Natrons.* Spült man aber, nach dem Zuschmelzen der Retorte, die Wände mit der noch warmen Lösung ab, so dass keine Salztheile daran haften bleiben, so tritt die Krystallisation *nicht* ein. — Nach Jeannel krystallisiren übersättigte Lösungen von Alaun, Zinkvitriol u. s. w., sobald sie einige Zeit an offener Luft stehen. Dieses wird aber durch Temperaturwechsel und durch ein Verdunsten der Lösungen bewirkt. — Da nach Jeannel die Grösse der Gefässoberfläche von Einfluss auf das Krystallisiren ist, so hat der Verf. seine Gefässe mit Glasstücken angefüllt. Die übersättigten Lösungen verhielten sich aber darin ganz wie in den anderen Gefässen.

Wie schon früher am Glaubersalz beobachtet wurde, krystallisiren alle übersättigte Lösungen durch starkes Abkühlen. Die Lösungen des *essigsauren* oder *unterschwefligsauren Natrons* müssen sehr stark abgekühlt werden, bei anderen Salzen genügt eine Temperatur von 0°, *phosphorsaures Natron* und *essigsaures Blei* krystallisiren schon bei gewöhnlicher Temperatur. — Was der Verf. an den wässrigen Lösungen beobachtete, hat er auch an alkoholischen Lösungen bestätigt gefunden.

Jeannel erwiedert auf diese Versuche (Compt. rend. 62,37), dass die Natur vieler Salze das Vorhandensein derselben in der Atmosphäre ausschliesse. Krystallwasserfreie Salze, wie z. B. Chlorkalium, Chlornatrium, Salmiak, Sublimat, salpetersaures Blei, Weinstein u. s. w., bilden keine übersättigten Lösungen.

Eine bei 33° gesättigte Glaubersalzlösung scheidet, wenn sie bei Luftabschluss auf + 12° erkältet wird, sehr schöne Krystalle des in Wasser viel weniger löslichen Hydrates $NaO.SO_3 + 8HO$ aus. Ebenso verhalten sich die meisten übersättigten Lösungen. Hier treten also Krystallisationen ein, die nicht durch die Berührung mit einer Spur des gelösten Salzes bewirkt werden.

Eine übersättigte Glaubersalzlösung, welche man bei Luftabschluss unter eine Schicht destillirten Wassers bringt, krystallisirt durch die Berührung mit einer einfachen und filtrirten Glaubersalzlösung, oder auch durch die Berührung mit einer gut gewaschenen und getrockneten Pipette. Eine übersättigte Lösung von *essigsaurem Natron* krystallisirt durch die Berührung mit irgend einem trocknen Körper, z. B. einem Papierstückchen. Eine übersättigte Lösung von *weinsaurem Natron* krystallisirt, sobald man sie mit einem Glasstab berührt, der erst mit siedendem, dann mit heissem Wasser gewaschen und hierauf getrocknet ist. Die übersättigten Lösungen von *salpetersaurem Kalk* oder *Alaun* krystallisiren unter einer Glocke über Aetzkalk. Dass grosse Gefässwandungen das Krystallisiren der übersät-

tigten Lösungen verhindern, fand Jeannel beim Glaubersalz, Alaun, Bleizucker und kohlensaurem Natron bestätigt. Die übersättigten Lösungen des Alauns, der Soda und der schwefelsauren Magnesia erhalten sich in feuchter Luft, krystallisiren aber in trockner.

Die wasserhaltigen Salze bilden in siedendem Wasser besondere Hydrate, welche sich auch beim Erkalten in geschlossenen Gefässen erhalten können, durch die Anziehung der Gefässwände und die feuchte Luft in den Gefässen. Diese Einflüsse sind aber sehr schwach, sie werden meist schon aufgehoben durch die Berührung mit einem festen und trockenen Körper, immer aber durch eine Spur des gelösten Salzes.

---

## Untersuchungen über die Niobverbindungen.

Von C. Marignac.

(Zweite Abhandlung.[1])

(Arch. phys. nat. 1866. Janv.)

In der ersten Abhandlung hat der Verf. nachgewiesen, das die Niobsäure stets mit Tantalsäure gemengt in den Mineralien enthalten ist. Die Untersuchung von Hermann über das *Ilmenium* (d. Z. 1, 659) veranlasste ihn, seine Säuren auf einen Gehalt an Ilmenium zu untersuchen.

1. *Nichtexistenz des Ilmeniums.* Die von der Niobsäure abweichenden Eigenschaften der Ilmensäure erklären sich durch die Gegenwart von Beimengungen von Tantalsäure und *Titansäure*, welche der Verf. in allen Columbiten aufgefunden hat. Das spec. Gew. einer sehr reinen Niobsäure hatte der Verf. 4,5 gefunden, da aber nach Hermann eine Säure von geringerem spec. Gew. als 5,0 stark ilmenhaltig sein soll, so unterwarf sie der Verf. der von Hermann angegebenen Behandlung. Um jedoch die vermeintliche Ilmensäure möglichst rein und frei von anderen Metalloxyden zu erhalten, fällte er sie aus der letzten salzsauren Lösung durch schwefelsaures Kali und nicht, wie Hermann, durch Ammoniak. Bei zweimaliger Wiederholung dieser Operation hatte sich aber das spec. Gew. der angewandten Niobsäure nicht verändert. Die Lösung der Säure in Salzsäure war stets schwach gelb gefärbt, aber nach zweimaliger Fällung löste sie sich in Salzsäure vollkommen farblos auf. Auch vor dem Löthrohr mit Phosphorsalz behandelt, zeigte sie nicht die von Hermann für Ilmenium als characteristisch angegebene Gelbfärbung.

Der Verf. hat nicht blos die reine, sondern auch eine rohe Niobsäure nach dem Verfahren von Hermann behandelt. Da aber bei

1) S. d. Zeitschr. N. F. 1, 654.

grösseren Mengen das Arbeiten danach fast nicht durchführbar ist, so hat er es vorgezogen seine Niobsäure durch fractionirtes Fällen auf einen Gehalt an Ilmenium zu untersuchen. Aus einer salzsauren Lösung lässt sich die Fällung nicht gut vornehmen. Bei Zusatz von wenig Schwefelsäure setzt sich nemlich der Niederschlag nicht ab und läuft durch's Filter. Bei viel Schwefelsäure gesteht Alles zum Brei, der überhaupt nicht zu filtriren ist. Die Fällung gelingt aber sehr gut in einer Flusssäure-Lösung. Zur Untersuchung wurde ein rohes Kalium-Niob-Oxyfluorid verwendet. Es wurde zunächst durch Erhitzen mit Schwefelsäure zerlegt und die abgeschiedenen Säuren durch siedendes Wasser vom beigemengten Kalisalz befreit. Die Säuren wurden in HFl gelöst, wobei wegen eines nicht ganz wegzuwaschenden Gehaltes an Schwefelsäure ein Theil der Säuren ungelöst blieb. Das Filtrat wurde mit etwas schwefelsaurem Ammoniak versetzt, zur Syrupconsistenz eingedampft und mit siedendem Wasser behandelt. Hier blieb eine zweite Portion ungelöst, während das Filtrat mit schwefelsaurem Ammoniak versetzt, eingedampft und mit siedendem Wasser behandelt einen dritten Rückstand hinterliess. Durch fortgesetztes gleiches Behandeln der Filtrate wurden im Ganzen 7 Rückstände erhalten, dann blieb nichts mehr beim Behandeln mit siedendem Wasser ungelöst. Durch Ammoniak entstand aber in der letzten Flüssigkeit noch ein beträchtlicher Niederschlag. Er wurde zur Entfernung einer Spur beigemengten Eisens mit conc. Schwefelsäure bis zur Verflüchtigung der letzteren erhitzt und dann in kaltem Wasser gelöst und die Lösung durch Aufkochen gefällt. Der erhaltene Niederschlag (Nr. 8) war weiss. Im Folgenden ist das absolute und das spec. Gewicht der verschiedenen Niederschläge zusammengestellt.

| | Grm. | spec. Gew. | | Grm. | spec. Gew. |
|---|---|---|---|---|---|
| Nr. 1 | 3,45 | 5,02 | Nr. 5 | 16,50 | 4,47 |
| „ 2 | 5,23 | 4,75 | „ 6 | 17,25 | 4,56 |
| „ 3 | 12,17 | 4,53 | „ 7 | 19,71 | 4,54 |
| „ 4 | 10,62 | 4,42 | „ 8 | 1,16 | 4,37 |

In dem Niederschlag Nr. 1 konnte durch Darstellung des Fluorkaliumdoppelsalzes etwas Tantal nachgewiesen werden. Durch Schmelzen mit Schwefel und Soda wurde aber darin ausserdem die Gegenwart von etwas *Wolframsäure* und vielleicht auch *Zinnoxyd* entdeckt. Daher das hohe spec. Gewicht dieses Niederschlages. Bei allen seinen früheren Darstellungen hatte der Verf. stets die Flusssäure-Lösung der Niobsäure mit $H_2S$ behandelt, er fand aber später, dass die Abscheidung des Wo und Sn dadurch nur unvollständig gelingt, bei sehr viel überschüssigem HFl wird die Fällung sogar gänzlich verhindert. Im Niederschlag Nr. 2 war auch noch etwas Wolframsäure enthalten. Die davon befreite Niobsäure hatte ein spec. Gew. = 4,58. Nachdem auch noch etwas Tantalsäure aus ihr abgeschieden war, zeigte sie das spec. Gew. = 4,54. — Der letzte Niederschlag (Nr. 8) bestand trotz seiner abweichenden Eigenschaften doch noch wesentlich

aus Niobsäure, gemengt mit 1/4 ihres Gewichtes an *Titansäure*. Der Verf. hatte aber schon früher bemerkt, dass es nur einer kleinen Beimengung von Titansäure bedarf, damit sich die Niobsäure nach dem Schmelzen mit Kalium-Bisulfat in Wasser löst.

2. *Trennung der Niobsäure von der Tantalsäure.* Die Trennung beruht auf der ungleichen Löslichkeit des Fluortantal-Kaliums und des Kaliumniob-Oxyfluorides. Sie ist zwar nicht absolut, giebt aber doch annähernde Resultate. Das *Fluortantal-Kalium* löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 151—157 Theilen durch HFl angesäuertem Wasser. Es löst sich auch in reinem Wasser, die Lösung trübt sich aber nach kurzer Zeit. Das *Kaliumniob-Oxyfluorid* löst sich in 12,5—13 Theilen Wasser bei gewöhnlicher Temperatur. In siedendem Wasser lösen sich beide Salze viel leichter.

Das *Fluortantal-Kalium* bildet feine Nadeln, die sich gut waschen lassen. Es enthält kein Wasser, zersetzt sich nicht bei 100° und entspricht 55,35 Proc. Tantalsäure[1]).

Das *Kaliumniob-Oxyfluorid* scheidet sich in dünnen perlmutterglänzenden Blättchen aus. Nach dem Abpressen und Trocknen bildet es eine blättrige, glänzende, fettig anzufühlende Masse.

Um sich von der Reinheit des Tantalsalzes zu überzeugen, prüft man von Zeit zu Zeit einen Tropfen des Waschwassers mit einem Galläpfel-Auszuge. Das Tantalsalz giebt hierbei einen blos schwefelgelben, das Niobsalz einen zinnoberrothen Niederschlag. Die Niederschläge nehmen aber erst nach 1—2 Stunden ihre volle Farbe an.

Zur quantitativen Analyse werden Tantal- und Niobsäure zunächst nach dem Verfahren von Rose abgeschieden und zusammen gewogen. Es genügt die Niob-Mineralien blos mit dem 3fachen Gewicht an Kalium-Bisulfat zusammenzuschmelzen. Den hierbei stets nur geringen unlöslichen Rückstand kann man ein zweites Mal mit dem Kalium-Bisulfat zusammenschmelzen. Der Verf. hat sogar auf einmal 350 Grm. Niobit mit 1 Kilogrm. $KHS\Theta_4$ in einem gusseisernen Kessel fast ganz aufgeschlossen. Der Kessel war nur wenig angegriffen.

Hat man ein geglühtes Gemenge von $Ta\Theta_5 + Nb\Theta_5$, so muss man es mit $KHS\Theta_4$ schmelzen, den Rückstand durch Auskochen mit Wasser möglichst von Schwefelsäure befreien und ihn dann in FlH lösen. Zu der siedend heissen Lösung fügt man 0,25 Grm. KFl.HFl auf je 1 Grm. Säure. Giebt die Lösung beim Erkalten keine Krystalle, so dampft man sie so weit ein, dass auf je 1 Grm. der angewandten Säure 7 Cc. Flüssigkeit kommen. Das jetzt beim Erkalten auskrystallisirende Tantalsalz wird filtrirt, so lange mit kaltem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser mit Galläpfellösung keinen orangefarbenen Niederschlag mehr erzeugt und dann bei 100° getrocknet. — Das Filtrat und das Waschwasser werden in der gleichen Weise behandelt, unter Zusatz einer neuen Portion von KFl. HFl. Man bemerkt

1) Unter Annahme von Rose's Atomgewicht, welches mit des Verf.'s Analysen gut übereinstimmt.

sehr leicht, wenn die nadelförmigen Krystalle des Tantalsalzes mit den blättrigen Krystallen des Niobsalzes gemengt erscheinen. Man löst dann letztere durch den Zusatz von etwas Wasser.

Hat man ein gewogenes Gemenge von $TaO_5 + NbO_5$ angewandt, so wägt man nur das Tantalsalz. Im andern Falle kann man zwar alle Niobsäure in das Fluor-Doppelsalz verwandeln, da aber ein beträchtlicher Verlust dabei nicht zu vermeiden ist, so zersetzt man lieber das möglichst von $TaO_5$ befreite Filtrat durch Abdampfen mit Schwefelsäure und scheidet durch Wasser die $NbO_5$ ab. Die obige Methode eignet sich namentlich bei Behandlung grösserer Mengen der Säuren. Aus 60 Grm. Columbit wurden danach 13,8% $TaO_5$ abgeschieden, bei Anwendung von 2 Grm. desselben Stückes 12,2% $TaO_5$.

Die in der früheren Abhandlung (a. a. O. 655) erwähnte besondere Säure war *Titansäure*, welche der Verf. in allen Niobmineralien nachweisen konnte. Es wurde daraus Fluortitan-Kalium dargestellt, welches von allem Niob befreit, die Zusammensetzung, Löslichkeit[1]) und alle Eigenschaften dieses Salzes besass. Eine auch nur annähernde Trennung der Titansäure von der Niobsäure gelang dem Verf. nicht, das Niobfluordoppelsalz enthielt etwa 1—2 Proc. des Titandoppelsalzes. — Das stete Zusammenvorkommen von Titan- und Zinnsäure neben $NbO_5$ und $TaO_5$ würde auf eine analoge Constitution dieser Säuren schliessen lassen. Indessen scheint, nach einem Versuch mit Columbit von Haddam, das $SnO_2$ in diesem Mineral nur mechanisch eingesprengt zu sein, und beide Arten von Säuren vertreten sich nicht gegenseitig. In dem Columbit von Grönland ist nur eine äusserst geringe Menge $TiO_2$ enthalten.

3. *Zusammensetzung einiger Niobmineralien.* Die Analysen hatten nur den Zweck die Gegenwart der Tantalsäure und durch fortgesetztes Krystallisiren der Fluordoppelsalze vielleicht die Gegenwart einer besonderen Säure nachzuweisen. Ausser etwas $TiO_2$ konnte aber nichts aufgefunden werden.

| | | sp. G. | $TaO_5$ | | | sp. G. | $TaO_5$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Columbit von | Grönland | 5,36 | 3,3 | Columbit v. | Bodenmais | 5,92 | 27,1 |
| „ | Acworth | 5,65 | 15,8 | „ | Haddam | 6,05 | 30,4 |
| „ | La Vilate | 5,70 | 13,8 | „ | Bodenmais | 6,06 | 35,4 |
| „ | Bodenmais | 5,74 | 13,4 | „ | Haddam | 6,13 | 31,5 |
| „ | Haddam | 5,85 | 10,0(?) | „ | Tantalit | 7,03 | 65,6 |

Der Columbit Nr. 4 von Bodenmais (sp. Gew. = 5,74) war das von Kobell *Dianit* genannte Mineral. Im *Tantalit* hat der Verf. $NbO_5$ nachweisen können. Folgendes ist die Zusammensetzung dieses Minerals:

$$TaO_5 = 65{,}60,\ NbO_5\ (+TiO_2) = 10{,}88;\ SnO_2 = 6{,}10;$$
$$FeO = 8{,}95;\ MnO = 6{,}61;\ \text{Total: } 98{,}81.$$

1) Bei 20° löst sich 1 Thl. Salz in 78 Thln. $H_2O$. Bei 6° in 129 Thln.
„ 14° „ „ 96 „ „ 3° „ 150 „
„ 10° „ „ 110 „ „ 0° „ 177 „

Aus den obigen Analysen ergiebt sich, dass mit zunehmendem spec. Gew. der Mineralien der Gehalt an $Ta\Theta_5$ steigt. Kleine Schwankungen erklären sich aus der unvollkommenen Abscheidung der $Ta\Theta_5$, und einem wechselnden Gehalte an $Sn\Theta_2$. Aus dem Isomorphismus der $Ta\Theta_5$- und $Nb\Theta_5$-Verbindungen ergiebt sich die Zusammensetzung der Columbite und Tantalite zu $(Fe\Theta, Mn\Theta).(Ta\Theta_5, Nb\Theta_5)$. Damit stimmen die Analysen dieser Mineralien überein. In Rückständen von der Darstellung der Wolframsäure aus Wolfram von Zinnwald und Schlackenwald fand der Verf. ein Säuregemenge, das 17,3% $Ta\Theta_5$; 5,4% $Ti\Theta_2$ und 76,3% $Nb\Theta_5$ enthielt. — Im *Euxenit* ist nur sehr wenig $Ta\Theta_5$ enthalten. Das daraus dargestellte Fluortitan-Kalium giebt mit Wasser eine trübe Lösung, sobald nicht HFl zugesetzt wird. Aus den in Wasser unlöslichen geringen Rückständen konnte Fluortantal-Kalium dargestellt werden. Die Säure im Euxenit hatte das spec. Gew. = 4,44 und war vollkommen identisch mit $Nb\Theta_5$. Die abweichenden Eigenschaften, die man früher an dieser Säure beobachtet hat, rühren von der unvollkommenen Trennung der $Ti\Theta_2$ von der $Nb\Theta_5$ her. Der Verf. hat die Säuren des Euxenit in Fluor-Doppelsalze verwandelt und durch ein fortgesetztes fractionirtes Krystallisiren dieser Salze die Säuren möglichst zu trennen gesucht. Seine Analyse ergab = 2,66% $H_2\Theta$ und 52,23% $Nb\Theta_5 + Ti\Theta_2$. Das Gemenge der beiden letzteren bestand aus etwa 49,1% $Nb\Theta_5$ und 43,7% $Ti\Theta_2$ (zusammen = 92,8%). Diese Analyse ergiebt für das Verhältniss beider Säuren im Euxenit: $Nb\Theta_5 : 3\,Ti\Theta_2$. —

---

## Untersuchungen über aromatische Verbindungen.

Von A. Kekulé.

(Ann. Ch. Pharm. 137, 129.)

I. *Substitutionsproducte des Benzols.* Um neue Anhaltspuncte zur Entscheidung der Frage zu gewinnen, ob die sechs Wasserstoffatome des Benzols gleichwerthig sind oder, durch ihre Stellung veranlasst, ungleiche Rollen spielen, hat der Verf. neue Substitutionsproducte des Benzols dargestellt.

Die *Jodsubstitutionsproducte,* welche bekanntlich nicht bei der Einwirkung von Jod auf Benzol entstehen, lassen sich leicht durch gleichzeitige Einwirkung von Jod und Jodsäure darstellen.

*Monojodbenzol* $\Theta_6H_5J$. Benzol (20 Grm.) wird mit Jod (15 Grm.) und Jodsäure (10 Grm.) in zugeschmolzenen Röhren auf 200—240° erhitzt. Da durch secundäre Einwirkung beträchtliche Mengen Kohlensäure entstehen, ist es zweckmässig, die Röhren von Zeit zu Zeit zu öffnen. Das Product wird entweder direct destillirt oder vorher

mit Wasser und Alkali gewaschen. Was bei 180—190° übergeht, ist annähernd reines Monojodbenzol. Der Rückstand enthält viel Bi- und bisweilen auch Trijodbenzol. Das Monojodbenzol ist eine nahezu farblose Flüssigkeit, die sich rasch röthlich färbt, bei 185° (188,2° corr.) siedet und bei 15° das spec. Gewicht 1,833 besitzt. Es ist identisch mit dem von Schützenberger aus benzoesaurem Natron und Chlorjod erhaltenen Product. Natriumamalgam und Wasser regeneriren daraus Benzol, wässrige Jodwasserstoffsäure wirkt bei 100° nicht ein, bei 250° entsteht Benzol. Kalihydrat, alkoholisches Kali und alkoholisches Ammoniak wirken nicht ein.

Zur Darstellung der jodreicheren Derivate des Benzols wird das rohe Jodbenzol von Neuem bei Gegenwart von Wasser mit Jod und Jodsäure erhitzt. Das Bi- und Trijodbenzol zeigen fast dieselbe Löslichkeit in Alkohol und lassen sich durch wiederholtes Umkrystallisiren daraus, schwer völlig von einander trennen.

*Bijodbenzol* $\text{Ө}_6H_4J_2$. Weisse, perlmutterglänzende, dem Naphtalin ähnliche Blättchen. Schmelzpunct 127°, Siedepunct 277° (285° corr.). Es ist offenbar identisch mit dem Bijodbenzol von Schützenberger.

*Trijodbenzol* $\text{Ө}_6H_3J_3$. Kleine, bei 76° schmelzende und unzersetzt sublimirende Nadeln.

*Mononitro-Monobrombenzol* $\text{Ө}_6H_4(N\text{Ө}_2)Br$ ist bereits von Couper durch Einwirkung von Salpetersäure auf Monobrombenzol erhalten worden. Weisse, in siedendem Wasser sehr wenig, in heissem Alkohol sehr leicht und selbst in kaltem Alkohol ziemlich lösliche Nadeln. Schmelzpunct 125°. Es ist identisch mit der Verbindung, welche Griess (Jahresber. 1863, 423) beim Erhitzen der Platinbromidverbindung des $\alpha$-Diazonitrobenzols erhielt, aber verschieden von der bei 56° schmelzenden Verbindung, die Griess aus der Platinbromidverbindung des $\beta$-Diazonitrobenzols darstellte.

*Binitro-Monobrombenzol* $\text{Ө}_6H_3(N\text{Ө}_2)_2Br$ entsteht beim Erwärmen von Monobrombenzol mit einem Gemisch von Salpetersäure-Monohydrat und rauchender Schwefelsäure. Es krystallisirt in grossen, durchsichtigen, wohl ausgebildeten, gelben Krystallen, schmilzt bei 72° und löst sich reichlich in heissem Alkohol.

*Mononitro-Bibrombenzol* $\text{Ө}_6H_3(N\text{Ө}_2)Br_2$ entsteht leicht, wie Riche und Bérard bereits fanden, bei Einwirkung von Salpetersäure auf Bibrombenzol. Weisse Plättchen oder abgeplattete Nadeln. Schmelzpunct 84°.

*Mononitro-Monojodbenzol* $\text{Ө}_6H_4(N\text{Ө}_2)J$ entsteht bei Einwirkung von Salpetersäure auf Monojodbenzol. Schwachgelbe, unzersetzt sublimirbare Nadeln, die bei 171,5° schmelzen. Es scheint verschieden von der gleich zusammengesetzten, aber flüssigen Verbindung zu sein, welche Schützenberger aus nitrobenzoesaurem Natron mit Chlorjod erhielt.

Brom wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf Nitrobenzol nicht ein, erhitzt man in zugeschmolzenen Röhren, so erfolgt Einwirkung,

aber es bilden sich keine Bromnitrosubstitutionsproducte, sondern Bromsubstitutionsproducte. 17 Grm. Nitrobenzol und 55 Grm. Brom wurden auf 250° längere Zeit erhitzt, darauf das krystallinische Product mit Alkali gewaschen, wiederholt mit kaltem Alkohol ausgezogen und dann systematisch mit Alkohol ausgekocht. Der kalte Alkoholauszug gab beim Verdunsten nur wenig Krystalle, die im Wesentlichen Tribrombenzol waren, die siedenden Abkochungen dagegen lieferten beim Erkalten beträchtliche Mengen weisser Nadeln, die hauptsächlich aus Tetrabrombenzol bestanden. Zuletzt blieb eine verhältnissmässig geringe Menge eines weissen, selbst in siedendem Alkohol nur sehr wenig löslichen Pulvers, Pentabrombenzol, welches aus einem heissen Gemisch von Benzol und Alkohol umkrystallisirt wurde.

*Tetrabrombenzol* $ЄC_6H_2Br_4$ ist wenig löslich in kaltem, leicht in siedendem Alkohol und krystallisirt in langen, atlasglänzenden Nadeln. Schmelzpunct 137—140°.

*Pentabrombenzol* $ЄC_6HBr_5$. Schöne seidenglänzende, unzersetzt sublimirbare Nadeln, deren Schmelzpunct höher als 240° liegt.

Beim Erhitzen von Bibrombenzol mit Brom entsteht ebenfalls wesentlich Tetrabrombenzol und nur wenig Pentabrombenzol. Jod wirkt auf Nitrobenzol auch bei höherer Temperatur nicht ein, durch Jod und Jodsäure wurde bei starker Hitze die organische Substanz vollständig zerstört[1]).

II. *Synthese aromatischer Säuren.* 1. *Benzoesäure.* In Brombenzol, welches mit reinem Aether oder zweckmässiger mit (bei etwa 92° siedendem) Benzol verdünnt war, wurde etwas mehr als die der Theorie nach nöthige Menge Natrium in kleinen Stückchen eingetragen, ein Strom von Kohlensäure hindurchgeleitet und im Wasserbade erwärmt. Nach Beendigung der Reaction wurde in Wasser gelöst, die ölartigen Nebenproducte, welche neben Benzol und Brombenzol auch Diphenyl und, wie es schien, auch benzoesaures Phenyl und Benzophenon enthielten, durch Filtration entfernt und die Lösung durch Salzsäure gefällt. Die so erhaltene Säure besass alle Eigenschaften der Benzoesäure. Obgleich die Reaction offenbar nach der Gleichung:

$$ЄC_6H_5Br + Na_2 + ЄCO_2 = ЄC_6H_5, ЄCO_2Na + NaBr$$

verläuft, war die Ausbeute an Benzoesäure doch bei Anwendung von feuchter Kohlensäure entschieden grösser, als wenn mit völlig trocknen Materialien gearbeitet wurde.

2. *Toluylsäure.* Das Bromtoluol wurde aus reinem, durch Destillation der Toluolschwefelsäure dargestelltem Toluol bereitet. Es siedete bei 182,5—183° (185—185,5° corr.)[2]). Die Synthese der

1) Wir müssen uns darauf beschränken, nur das Thatsächliche dieser Arbeit wiederzugeben und in Betreff der theoretischen Ansichten, die den Verf. bei diesen Versuchen leiteten, auf die Abhandlung „über die Constitution der aromatischen Verbindungen" (diese Zeitschr. N. F. 1, 176 u. 277) und auf die Originalabhandlung verweisen. F.

2) Wir haben das Bromtoluol wiederholt in sehr grossen Quantitäten

Toluylsäure wurde in derselben Weise, wie die der Benzoesäure ausgeführt. Die so erhaltene Säure ist in kaltem und siedendem Wasser weniger löslich als die Benzoesäure, sie krystallisirt daraus in kleinen weissen Nadeln, die sich leicht in Alkohol und Aether lösen. Sie sublimirt leicht, bei rascher Sublimation in feinen Nadeln, bei langsamer in glänzenden Prismen. Ihr Schmelzpunct liegt bei 175—175,5°[1]).

3. *Xylylsäure* $C_9H_{10}O_2$. Das aus reinem, bei 140,5° siedenden Xylol dargestellte Bromxylol besass den Siedepunct 207,5° (211,2° corr.). Es wurde vor der Behandlung mit Na und $CO_2$ mit einem bei etwa 120° siedenden Kohlenwasserstoff verdünnt, da bei höherer Temperatur die Einwirkung energischer zu sein schien, indessen gelang es dem Verf. nicht, die Bedingungen aufzufinden, unter welchen eine auch nur annähernd quantitative Umwandlung des Bromxylols in die entsprechende Säure stattfindet. Diese ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in siedendem weit weniger, als in Benzoesäure, in Aether und Alkohol leicht löslich. Aus Wasser krystallisirt sie in weissen Nadeln, die leicht sublimiren und bei 122° schmelzen.

III. *Bromtoluol und Benzylbromid.* Das Benzylbromid lässt sich leicht durch directe Einwirkung von Bromwasserstoff auf Benzylalkohol erhalten. Reiner Benzylalkohol wurde mit einer kalt gesättigten Lösung von Bromwasserstoff vermischt, wobei lebhafte Erwärmung eintrat. Nach einiger Zeit wurde die Flüssigkeit nochmals mit Bromwasserstoff gesättigt und unter öfterem Umschütteln mehrere Tage sich selbst überlassen. Dann wurde die obere Schicht mit Wasser und Alkali gewaschen, getrocknet und rectificirt. Schon bei der ersten Destillation ging nahezu Alles zwischen 197 und 199,5° über. Der Siedepunct liegt bei 198—199° (201,5—202,5° corr.). Bei jeder neuen Destillation entweicht jedoch etwas Bromwasserstoffsäure und das Benzylbromid raucht selbst an der Luft etwas. Es besitzt einen im ersten Moment angenehm aromatischen Geruch, der anfangs an Kresse und bald an Senföl erinnert, seine Dämpfe reizen dann in furchtbarer Weise zu Thränen. Das spec. Gewicht war bei 22° = 1,4380. Es zeigt ausnehmend leicht doppelte Zersetzung. Die alkoholische Lösung giebt mit essigsaurem Silber schon in der Kälte rasch Bromsilber und bei gelindem Erwärmen ist die Reaction in wenig Augenblicken beendet. Ebenso verhält sich die alkoholische Lösung gegen Alkoholnatrium, alkoholisches Kali, essigsaures Kali, Cyankalium, Schwefelkalium u. s. w. Wird das Benzylbromid mit dem doppelten oder dreifachen Volum einer kalt gesättigten Lösung von Ammoniak

---

dargestellt und bei allen unsern Versuchen damit niemals ein Product benutzt, welches über 180° siedete. Der Verf. giebt auch an, dass sein Bromtoluol etwas zu Thränen reizt. Diese Eigenschaft besitzt nur das nicht vollständig gereinigte Bromtoluol (vergl. Ann. Ch. Pharm. 136, 302). F.

1) Yssel de Schepper fand den Schmelzpunct der aus Xylol dargestellten Toluylsäure bei 176—177° (s. diese Zeitschr. N. F. 2, 20). Die beiden Säuren sind demnach unzweifelhaft identisch. F.

in Alkohol vermischt, so tritt rasch Erwärmung ein und nach wenigen Minuten erstarrt die ganze Masse zu einem Krystallbrei von Tribenzylamin. Das Bromtoluol ist vollständig verschieden vom Benzylbromid. Es siedet, wie oben bereits angegeben, bei 182,5—183° und sein spec. Gewicht wurde bei 22° = 1,4109 gefunden. Während das Benzylbromid sehr leicht doppelte Zersetzung zeigt, ist das Bromtoluol im Gegentheil sehr beständig. Alkoholisches Ammoniak, Alkoholnatrium, essigsaures Kali, essigsaures Silber und Cyankalium sind bei 100—120°, ohne Wirkung. Erhitzt man mehrere Stunden lang damit auf 250° so werden zwar nachweisbare Mengen von Brommetall gebildet, aber es findet immer noch keine eigentliche Zersetzung statt. Die Ursache der Verschiedenheit der beiden Verbindungen liegt darin, dass im Benzylbromid $C_6H_5.CH_2Br$ das Brom in der Seitenkette, im Monobromtoluol $C_6H_4Br.CH_3$ dagegen in der Hauptkette enthalten ist. Ebenso muss der Theorie nach das Chlortoluol verschieden sein vom Benzylchlorid[1]). Die Theorie zeigt ferner 3 Verbindungen von der Formel $C_7H_6Cl_2$ an:

| $C_6H_3Cl_2.CH_3$ | $C_6H_4Cl.CH_2Cl$ | $C_6H_5.CCl_2H$ |
|---|---|---|
| Bichlortoluol | Chlorbenzylchlorid | Chlorobenzol |

Für die Formel $C_7H_5Cl_3$ hat man 4 durch ihre Bildungsweise wenigstens verschiedene Substanzen: 1. *Trichlortoluol* $C_6H_2Cl_3.CH_3$, durch Substitution aus Toluol, 2. *Bichlorbenzylchlorid* $C_6H_3Cl_2,CH_2Cl$ als Substitutionsproduct von Benzylchlorid, 3. *Monochlorchlorobenzol* als Substitutionsproduct von Chlorobenzol, 4. *Benzoesäuretrichlorid* $C_6H_5.CCl_3$ durch Einwirkung von $PCl_5$ auf Benzoylchlorid. Was das gechlorte Chlorobenzol anbetrifft, so könnte es auf den ersten Blick zweifelhaft erscheinen, ob das Chlor in den Kern oder in die Seitenkette tritt, da aber das Bittermandelöl bei Einwirkung von Chlor nicht gechlortes Bittermandelöl, sondern Chlorbenzoyl liefert, so ist es wahrscheinlich, dass das dem Bittermandelöl analoge Chlorobenzol eine entsprechende Reaction zeigt, d. h. dass es ebenfalls den Wasserstoff in der Seitenkette gegen Chlor austauscht. In der That ist nach den Versuchen von Limpricht (diese Zeitschr. N. F. 1, 170) das gechlorte Chlorobenzol identisch mit dem Trichlorid der Benzoesäure, aber verschieden vom Trichlortoluol.

---

1) Vergl. hierüber: Beilstein, diese Zeitschr. N. F. 2, 17.

**Prognose neuer Alkohole und Aldehyde.** Von Prof. H. Kolbe in Leipzig.

In meinen Vorträgen über organische Chemie habe ich schon wiederholt darauf aufmerksam gemacht, dass neben den gewöhnlichen Alkoholen und Aldehyden noch eine bis jetzt unbekannt gebliebene Classe analoger Verbindungen existiren muss, welche letztere zu jenen in ähnlichem Verhältnisse stehen, wie die Diamine und Triamine zu den Monoaminen.

In einer früheren Abhandlung über die secundären Alkohole (Ann. Ch. Pharm. 132, 102) habe ich das Ammoniak und das Carbin[1]), das Aethylamin und das Aethylcarbin, in Parallele gestellt:

$$\left.\begin{array}{r}H\\H\\H\end{array}\right\}[N] \qquad \left.\begin{array}{r}H\\H\\H\end{array}\right\}[C_2]$$

$$\left.\begin{array}{r}C_4H_5\\H\\H\end{array}\right\}[N] \qquad \left.\begin{array}{r}C_4H_5\\H\\H\end{array}\right\}[C_2]$$

und habe damals mit der Existenz der secundären und tertiären Ammoniake das Vorhandensein secundärer und tertiärer Alkohole zu begründen gesucht, deren gegenwärtig bereits mehrere bekannt sind.

Eine ähnliche Parallele, nach einer andern Richtung hin gezogen, eröffnet für chemische Untersuchungen ein neues Gebiet. Da nämlich zweiatomige Radicale, wenn sie, Wasserstoff substituirend, in die Zusammensetzung des Ammoniaks eintreten, Diamine erzeugen, so liegt es ausserordentlich nahe zu vermuthen, ja man kann mit Bestimmtheit voraussagen, dass unter gleichen Verhältnissen aus den Carbinolen Dicarbinole entstehen im Sinne nachstehender Constitutionsformeln:

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r}C_4H_5\\H\\H\end{array}\right\}[N]}_{\text{Aethylamin}} \qquad \underbrace{\left.\begin{array}{r}C_4H_5\\H\\H\end{array}\right\}[C_2]\ O.HO}_{\text{Aethylcarbinol}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r}(C_4H_4)''\\H_2\\H_2\end{array}\right\}\begin{bmatrix}N\\N\end{bmatrix}}_{\text{Aethylendiamin}} \qquad \underbrace{\left.\begin{array}{r}(C_4H_4)''\\H_2\\H_2\end{array}\right\}\begin{bmatrix}C_2\\C_2\end{bmatrix}\ O_2.\ 2\,HO}_{\text{Aethylendicarbinol}}$$

Aus dem Aethylendicarbinol müssen dann weiter, wenn die beiden Paare typischer Wasserstoffatome nach einander durch zwei- oder einatomige Radicale substituirt werden, secundäre und tertiäre Dicarbinole hervorgehen, z. B.

$$\text{Aethylen-Diäthyl-Dicarbinol:}\ \left.\begin{array}{r}(C_4H_4)''\\(C_4H_5)_2\\H_2\end{array}\right\}\begin{bmatrix}C_2\\C_2\end{bmatrix}\ O_2.\ 2\,HO$$

und

$$\text{Aethylen-Diäthyl-Dimethyl-Dicarbinol:}\ \left.\begin{array}{r}(C_4H_4)''\\(C_4H_5)_2\\(C_2H_3)_2\end{array}\right\}\begin{bmatrix}C_2\\C_2\end{bmatrix}\ O_2.\,2\,HO$$

---

1) Aus den in jener Abhandlung entwickelten Gründen habe ich den Namen „Carbin“ für Methyl, „Carbinol“ für Methylalkohol, „Methylcarbinol“ für Aethylalkohol gewählt und mache von dieser Bezeichnungsweise auch hier Gebrauch.

Wie die gewöhnlichen Alkohole durch Austausch eines der typischen Wasserstoffatome gegen Sauerstoff zu Aldehyden werden, so wird auf gleiche Weise, nämlich durch Austausch eines Paares der typischen Wasserstoffatome gegen Sauerstoff auch aus jenem Aethylen-Dicarbinol ein Aldehyd hervorgehen, wie folgende Formeln veranschaulichen mögen:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}[C_2]\ O.HO}_{\text{Propylalkohol}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}[C_2O_2]}_{\text{Propylaldehyd}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_4)''\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{bmatrix}C_2\\C_2\end{bmatrix} O_2.\,2HO}_{\text{Aethylendicarbinol}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_4H_4)''\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}}_{\text{zugehörendes Aldehyd}}$$

Die dem Aethylendicarbinol und seinem Aldehyd zugehörende Säure, welche durch Oxydation des letzten Wasserstoffpaares resultirt, ist die

*Bernsteinsäure:* $(C_4H_4)''\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix} O_2.\,2HO$

Diese Betrachtungen führen zu der weiteren Schlussfolgerung, dass, wie die Bernsteinsäure, so die zweibasischen Säuren überhaupt, ihre Aldehyde und Alkohole haben. Die Zusammensetzung der Aldehyde und Alkohole der Aepfelsäure, Weinsäure und Phtalsäure finden beispielsweise in nachstehenden Formeln einen symbolischen Ausdruck:

$$\underbrace{(C_4H_4)''\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix} O_2.\,2HO}_{\text{Bernsteinsäure}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_4H_4)''\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}}_{\text{Bernsteinsäure-Aldehyd}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_4H_4)''\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{bmatrix}C_2\\C_2\end{bmatrix} O_2.\,2HO}_{\text{Bernsteinsäure-Alkohol}}$$

$$\underbrace{(C_4H_4O_2)''\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix} O_2.\,2HO}_{\text{Aepfelsäure}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_4H_4O_2)''\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}}_{\text{Aepfelsäure-Aldehyd}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_4H_4O_2)''\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{bmatrix}C_2\\C_2\end{bmatrix} O_2.\,2HO}_{\text{Aepfelsäure-Alkohol}}$$

$$\underbrace{(C_4H_4O_4)''\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix} O_2.\,2HO}_{\text{Weinsäure}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_4H_4O_4)''\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}}_{\text{Weinsäure-Aldehyd}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_4H_4O_4)''\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{bmatrix}C_2\\C_2\end{bmatrix} O_2.\,2HO}_{\text{Weinsäure-Alkohol}}$$

$$\underbrace{(C_{12}H_4)''\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix} O_2.\,2HO}_{\text{Phtalsäure}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_{12}H_4)''\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{bmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{bmatrix}}_{\text{Phtalsäure-Aldehyd}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_{12}H_4)''\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{bmatrix}C_2\\C_2\end{bmatrix} O_2.\,2HO}_{\text{Phtalsäure-Alkohol}}$$

Der Aepfelsäure-Alkohol ist nur isomer, nicht identisch mit dem Diäthylenalkohol, von welchem letzteren ich glaube, dass er zu den Monocarbinolen gehört.

Selbstverständlich existiren auch Tricarbinole nebst deren Aldehyden, welche den dreibasischen Säuren zugehören. Die Zusammensetzung des Aldehyds und Alkohols der Aconitsäure findet in folgenden Formeln einen symbolischen Ausdruck.

$$(C_6H_3)''' \begin{bmatrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{bmatrix} O_3 . 3HO \qquad \left.\begin{matrix}(C_6H_3)''' \\ H_3\end{matrix}\right\} \begin{bmatrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{bmatrix} \qquad \left.\begin{matrix}(C_6H_3)''' \\ H_3 \\ H_3\end{matrix}\right\} \begin{bmatrix} C_2 \\ C_2 \\ C_2 \end{bmatrix} O_3 . 3HO$$

Aconitsäure — Aconitsäure-Aldehyd — Aconitsäure-Alkohol

Voraussichtlich haben die Aldehyde, zum Theil wohl auch die Alkohole der mehrbasischen Säuren, saure Eigenschaften.

Wie in den Diaminen nach **Hofmann**'s Entdeckungen eines der beiden Stickstoffatome durch Phosphor vertreten werden kann, so ist höchst wahrscheinlich auch in den Dicarbinolen das eine Doppelatom Kohlenstoff durch ein anderes vierwerthiges Element, z. B. durch Silicium ($Si_2$), vielleicht auch durch den vieratomigen Schwefel (der schwefligen Säure) ersetzbar, wodurch dann neue Alkohole mit gemischtem Grundradical entstehen:

$$\left.\begin{matrix}(C_4H_4)'' \\ H_2 \\ H_2\end{matrix}\right\} \begin{bmatrix} C_2 \\ C_2 \end{bmatrix} O_2 . 2HO \qquad \left.\begin{matrix}(C_4H_4)'' \\ H_2 \\ H_2\end{matrix}\right\} \begin{bmatrix} C_2 \\ Si_2 \end{bmatrix} O_2 . 2HO \qquad \left.\begin{matrix}(C_4H_4)'' \\ H_2 \\ H_2\end{matrix}\right\} \begin{bmatrix} C_2 \\ \overset{''''}{S_2} \end{bmatrix} O_2 . 2HO$$

Aethylendicarbinol — Aethylen-Silici-Carbinol — Aethylen-Sulfi-Carbinol.

Man darf ferner erwarten, dass, wenn die Bernsteinsäure einen Aldehyd und Alkohol besitzt, auch die analog constituirte Propionschwefelsäure, wie überhaupt solche mehrbasische Säuren mit gemischtem Radical, ihre Aldehyde und zugehörenden Alkohole haben, im Sinne folgender Constitutionsformeln:

$$(C_4H_4)'' \begin{bmatrix} C_2O_2 \\ S_2O_4 \end{bmatrix} O_2 . 2HO \qquad \left.\begin{matrix}(C_4H_4)'' \\ H_2\end{matrix}\right\} \begin{bmatrix} C_2O_2 \\ S_2O_4 \end{bmatrix} \qquad \left.\begin{matrix}(C_4H_4)'' \\ H_2 \\ H_2\end{matrix}\right\} \begin{bmatrix} C_2 \\ S_2O_2 \end{bmatrix} O_2 . 2HO$$

Propionschwefelsäure — zugehörendes Aldehyd — zugehörender Alkohol.

Ich bin eben mit Versuchen beschäftigt, die Alkohole und Aldehyde mehrbasischer Säuren aus diesen selbst zu gewinnen, sodann auch deren Acetone darzustellen, und hoffe demnächst positive Resultate mittheilen zu können.

---

**Zur Geschichte der Säuren $C_nH_{2n}O_3$ und $C_nH_{2n-2}O_2$.** Von Prof. Frankland und B. F. Duppa.

In der Zeitschrift f. Chem. 1865, 632 u. 633 finden wir zwei Notizen von **Butlerow**, betitelt: „Zur Geschichte der Synthese der Säuren $C_nH_{2n}O_3$" und „Zur Frage über die Isomerie der Acrylsäure", welche uns zu folgenden Bemerkungen veranlassen. Was zunächst den Vorwurf **Butlerow**'s betrifft, als hätten wir nicht bekannt, dass wir die Gleichung für die Entstehung des *Diäthoxalsäure-Aethers* in dem von ihm angedeuteten Sinne umgeändert haben, so sei bemerkt, dass diese Aenderung durch die Entdeckung neuer Thatsachen bewirkt wurde, (s. Proceed. of the r. soc. 16. Febr. 1865) und nicht in Folge von **Bultlerow**'s Speculationen, deren Scharfsinn und grossen Werth wir übrigens mit Freuden anerkennen.

Die Isomerie der Acrylsäurereihe anlangend, so haben wir ausdrücklich hervorgehoben, dass die gegebene Anzahl von Isomerien nicht *die grösste Zahl aller theoretisch möglichen Fälle* sei. Wir sind daher nicht erstaunt, dass **Butlerow** für die Acrylsäure noch zwei Isomere für möglich hält, glauben aber, dass seine Gründe für die Aufstellung dieser Formeln jeden-

falls unwahrscheinlich sind. Butlerow nimmt an, der Kohlenstoff könne in organischen Verbindungen auch zweiwerthig oder, was dasselbe ist, ungesättigt auftreten, und hält daher zwei Isomere der Aethylcrotonsäure und drei Isomere der Methylcrotonsäure für möglich. Mit Ausnahme der einen von diesen letzteren stimmen B.'s Formeln vollkommen mit den unsrigen überein, denn die theoretisch möglichen Fälle hängen bei B. von der Isomerie des Aethylens ab, eine Frage, welche wir nicht zu berühren wagten. Von der dritten Formel B.'s für die Methylcrotonsäure haben wir bewiesen, dass sie unmöglich ist, denn wäre *Methylcrotonsäure* $C_2\left\{\begin{array}{l}CH_3\\C_2H_4\\\hline O\\OH\end{array}\right.$ = *Aethylacrylsäure* $C_2\left\{\begin{array}{l}C_2H_5\\CH_2\\\hline O\\OH\end{array}\right.$, so müsste sie beim Schmelzen mit Kali, nach dem von uns aufgestellten Gesetz (Ann. Ch. Ph. 136, 19), Buttersäure und Ameisensäure liefern, während sie doch dabei in Propionsäure und Essigsäure zerfällt.

Wenn B. den experimentellen Theil unserer Abhandlung aufmerksamer durchlesen will, so wird er sich überzeugen, dass wir nie behauptet haben, *Methyl*crotonsäure entstehe aus *Aeth*oxalsäure. Wir haben im Gegentheil besonders hervorgehoben: *Aethyl*crotonsäure, oder wenigstens der Aether dieser Säure, entsteht bei der Einwirkung von $PCl_3$ auf Diäthoxalsäure-Aether.

Butlerow scheint uns zu tadeln, dass wir geschwankt haben aus blos theoretischen Gründen, die auf dreierlei Art entstehenden Isomeren der Buttersäure, für identisch oder isomer zu erklären, da ja Aethacetsäure jedenfalls mit gewöhnlicher Buttersäure identisch sein müsse. Es wäre nicht wunderbar, wenn Geuther[1]), bei ebenso unfehlbarer Anwendung dessen, was er „das Princip der chemischen Structur" nennt, zu genau dem entgegengesetzten Schluss gelangte. Da wir es aber für mehr als zweifelhaft hielten, ob die Chemie schon jene wünschenswerthe Höhe erreicht habe, wo das Experiment durch unfehlbare Theorien überflüssig gemacht wird, so hatten wir unsere Ansicht über diesen Punkt bis zu der Zeit hinausgeschoben, wo wir eine genaue Untersuchung der betreffenden Säuren angestellt haben würden. Wir haben nun das Vergnügen Herrn Butlerow anzeigen zu können, dass seine Ansichten richtig und diejenigen Geuther's demnach irrig waren.

---

**Ueber das Hämoglobin.** Von W. Kühne. Aus seinen Beobachtungen zieht der Verf. folgende Schlüsse:

1. Das Hämoglobin ist auch ohne Verbindung mit Gasen ein im rhombischen Systeme krystallisirender Körper, der leichter löslich ist als sauerstoffhaltiges Hämoglobin.

2. Das Hämoglobin ist in den Blutkörperchen als solches frei, nicht in alkalischer Lösung enthalten. — Im lackfarbenem Blute ist es in einem andern Zustande als in den Körperchen, durch alkalische Flüssigkeit gelöst, enthalten.

3. Das Hämoglobin scheidet sich intraglobulär in Krystallen aus, wenn die Fixirung seiner Lösung im Blutkörperchenstrome aufgehoben wird. Es wird aus lackfarbenem Blute durch Neutralisation des alkalischen Serums ausgeschieden. Der Sauerstoff kann indirect diese Neutralisation hervorrufen. (Arch. f. path. Anat. 34, 423.)

---

1) Jenaische Zeitschr. 1865, 387.

**Zur quantitativen Analyse des Blutes.** Von J. Masia. Die vortreffliche Methode der Blutanalyse von Hoppe ist nur selten anwendbar, da sie eine Senkung der Blutkörperchen voraussetzt, ehe noch die Gerinnung eingetreten ist. Um Letzteres zu verhindern, ohne das Hämoglobin u. s. w. zu zersetzen, fand es der Verf. vortheilhaft, 1 Theil Blut mit 2 Theilen einer 4procentigen Lösung von krystallisirtem phosphorsaurem Natron innig zu mischen. Nach 24—48 Stunden erreicht die klare Schicht eine Höhe von 2 Centim. und lässt sich leicht abheben. Weder in ihr, noch zwischen den gesenkten Blutkörperchen ist eine Gerinnung zu bemerken. Die Methode von Hoppe-Seyler ist daher von nun an in allen Fällen anwendbar. (Arch. f. path. Anat. 34, 436.)

---

**Ueber die Darstellung des Alizarins im Kleinen.** Von J. Wallace-Joung. Gutes Garancin wird mit Alkohol ausgezogen und die alkoholische Flüssigkeit zur Trockne verdunstet. Den Rückstand bringt man in eine Porzellanschale, bedeckt diese mit einem Stück Fliesspapier und stülpt ein Becherglas darüber. Durch ein sehr vorsichtiges Erhitzen sublimirt dann leicht reines Alizarin. Bei zu starkem Erhitzen wird das Präparat durch brenzliche Destillationsproducte verunreinigt.

(Chem. News. Nr. 316, 296.)

---

**Ueber die gährungswidrigen Eigenschaften des Benzols.** Von B. Naunyn. Eine 1,16 procentige Traubenzuckerlösung wurde mit 20 Tropfen reinem, carbolsäurefreiem Benzol versetzt. Nach 48 Stunden zeigte diese Lösung noch einen Procentgehalt von 1,11 Traubenzucker. Bei einem Gegenversuch mit derselben Traubenzuckerlösung und derselben Hefe, waren nach 48 Stunden nur noch Spuren von Zucker nachweisbar. — Wurde dieselbe Traubenzuckerlösung mit Hefe in Gährung versetzt und nach 12 Stunden, wo sie noch einen Gehalt von 0,7 % Zucker zeigte, 12 Tropfen Benzol und nach 12 Stunden weitere 10 Tropfen Benzol hinzugesetzt, so enthielt dieselbe, selbst nach 60 Stunden, noch immer 0,7 % Traubenzucker. Während in den benzolfreien Gegenversuchen die Hefenpilze stets reichlich und schön entwickelt waren, zeigten sich dieselben in den Flüssigkeiten, welche längere Zeit der Einwirkung des Benzols ausgesetzt waren, vereinzelt und sehr klein. In den meisten Hefekügelchen bemerkte man dann einen zu granulirten Klümpchen geschrumpften Inhalt, und häufig sah man dieselben in eine körnige Masse zusammenfallen.

(Du Bois-Reichert's Arch. 1865, 636.)

---

**Ueber die Absorption der Dämpfe durch Holzkohle.** Von J. Hunter. Die Flüssigkeiten wurden in Glaskügelchen in ein mit trocknem Quecksilber gefülltes Glasrohr gebracht. Durch Erhitzen der Röhre im Dampfe von siedendem Terpentinöl (158—161°) oder Fuselöl (128—131°), wurden die Flüssigkeiten in Dampf verwandelt und das Volumen des letzteren abgelesen. Dann wurde die Holzkohle bei Luftabschluss zum Glühen erhitzt, unter Quecksilber abgelöscht und in das Glasrohr eingeführt. Nach beendigter Absorption wurde das rückständige Volumen Dampf abgelesen In der folgenden Tabelle bedeutet V das von 1 Vol. Cocosnusskohle absorbirte Volumen Dampf, T = Temperatur, P = Druck, d. h. die Barometerhöhe weniger der Quecksilbersäule im Absorptionsrohr.

| | V. | T. | P. | | V. | T. | P. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Wasser . . . | 43,8 | 127,5 | 626,3 | Weingeist . . | 141,1 | 100 | 653 |
| „ . . . | 23,7 | 158,8 | 693,3 | „ . . | 145,8 | 89,5 | 708,7 |
| $CS_2$ . . . . | 91,2 | 157,8 | 658,4 | Benzol . . . | 58,7 | 129 | 653,1 |
| „ . . . | 117,2 | 100 | 671,1 | Aether . . . | 54,3 | 159 | 685,1 |
| Holzgeist ? . | 60,5 | 158,8 | 684,4 | „ . . . | 68,3 | 127,8 | 662,6 |
| „ . . | 126,6 | 127,7 | 672,1 | „ . . . | 87,0 | 100 | 645,7 |
| „ . . | 150,7 | 100 | 657,4 | Chloroform . | 20,8 | 158,6 | 658,8 |
| „ . . | 153,4 | 90,6 | 708,1 | „ . . | 29,5 | 100 | 648,7 |
| Amylalkohol . | 27,8 | 159,1 | 689,6 | Eisessig . . . | 83,1 | 158,7 | 680,1 |
| Weingeist . . | 83,4 | 158,7 | 664,1 | $NH_3$ . . . . | 21,9 | 126,2 | 658,2 |
| „ . . | 110,8 | 126,5 | 654,4 | $CO_2$ . . . . | 16,6 | 126,5 | 685 |

(Journ. of the chem. soc. [2] 3, 285.)

---

**Ueber einen brauchbaren Kitt.** Von F. Jünemann. 2 Theile sehr fein gesiebte (nicht oxydirte) *Eisenfeilspähne* und 1 Theil vollkommen getrockneter und gepulverter *Lehm* werden mit scharfem *Essig* so lange nach allen Seiten geknetet, bis das Ganze eine vollkommen gleichförmige, plastische Masse darstellt und sogleich verarbeitet. Der Kitt muss vor jedesmaligem Gebrauch frisch zubereitet werden, weil er schnell erhärtet und einmal erhärtet nicht wieder verwendet werden kann. Der Kitt widersteht dem Wasser und Feuer und eignet sich vortrefflich zu Destillirapparaten u. dergl.

(Polyt. Journ. 178, 461.)

---

**Ueber die Oxaminsäure.** Von L. C. de Coppet. Beim Einleiten von überschüssigem Ammoniak in die kalt gehaltene alkoholische Lösung des Oxaläthers, bildet sich *oxaminsaures Ammonium*, wahrscheinlich in Folge weiterer Einwirkung von Ammoniak und Wasser auf das zuerst gebildete oxaminsaure Aethyl. Das Salz krystallisirt erst nach längerem Stehen der Flüssigkeit in glänzenden nadelförmigen, oft sternförmig gruppirten Säulchen aus. Die Ausbeute ist reichlich. Die Reindarstellung anderer schwerlöslicher Salze aus dem Ammoniumsalz wird durch dessen geringe Löslichkeit in Wasser und Alkohol sehr erschwert, so enthält z. B. das durch Ausfällen der heissen verdünnten Lösung mit überschüssigem Chlorbaryum dargestellte Baryumsalz noch mehrere Procente Ammoniumsalz beigemengt.

(Ann. Ch. Pharm. 137, 106.)

---

**Ueber eine eisenchlorürhaltige Mineralquelle.** Von Sh. Muspratt. Die Zusammensetzung dieser in Cheltenham, Harrogate befindlichen Quelle fand der Verf. wie folgt. — Eine Gallone enthielt:

| | | |
|---|---|---|
| $CO_2$ | 25,40 Cubikzoll | |
| N | 7,55. | |
| FeCl | 16,011 | Grain |
| NaCl | 208,468 | |
| MgCl | 84,716 | |
| CaCl | 133,642 | |
| KCl | 4,013 | |
| BaCl | 7,717 | |
| LiCl | Spuren | |
| $FeO.CO_2$ | 10,842 | |
| $SiO_2$,MgO u. s. w. | Spuren | |
| | 465,049 | |

Die Temperatur der Quelle ist 5,3°. Der Gehalt an Eisenchlorür ist wechselnd. Dieselbe Quelle wurde 1854 von Hofmann analysirt (Jahresb. 1854, 769). Sie besass aber damals eine ganz andere Zusammensetzung.
(Chem. News. Nr. 320, 26.)

---

**Zur volumetrischen Bestimmung des Bleis und Zinns.** Von Dr. Graeger. Die Bestimmung des Bleis gelingt sehr gut mit Blutlaugensalz. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung 2PbONO₅ + [2(KCy) + FeCy] = [2(PbCy) + FeCy] + 2KONO₅. Das Ferrocyanblei ist in sauren Flüssigkeiten so gut wie unlöslich und zur vollständigen Abscheidung des Bleis ist ein Ueberschuss von Blutlaugensalz nicht erforderlich. Man kann deshalb von der 1/10 Blutlaugensalzlösung so lange zufliessen lassen, bis sich durch Eisenchlorid eben ein Ueberschuss davon erkennen lässt, oder man kann das Bleisalz durch einen Ueberschuss der Blutlaugensalzlösung fällen, den Niederschlag abfiltriren und auswaschen und im Filtrat das überschüssige Blutlaugensalz mit Chamäleon bestimmen. Zur Controle kann auch der ausgewaschene Bleiniederschlag mit angesäuertem Wasser übergossen und mit Chamäleon titrirt werden.

Auf Zinn im Zustande als Chlorür ist diese Methode nicht anwendbar, ist es aber als Chlorid vorhanden, oder verwandelt man das Chlorür vorher mit Salzsäure und chlorsaurem Kali in Chlorid, so lässt es sich sehr gut auf dieselbe Weise, wie das Blei durch Blutlaugensalz bestimmen.
(Journ. pr. Chem. 96, 330.)

---

**Ueber das Verhalten der Oxyde einiger Schwermetalle zu der Lösung des freien Zucker enthaltenden Zuckerkalkes.** Von H. Bodenbender, Chemiker der Zuckerfabrik von Jac. Hennige, Neustadt-Magdeburg. Ein vom Verf. angestellter Versuch, unter Anwendung einer Lösung von 10 Grm. Zucker und 1,876 Grm. Kalk in 100 Cc. ergab bei dem von ihm angewandten Instrumente eine Drehung von 52 Grad, während eine entsprechende reine Zuckerlösung eine solche von 61,7 Grad hätte hervorbringen müssen. Es war mithin eine Verminderung der Polarisation um 9,7 Grad eingetreten, welche einer Zuckermenge von 1,57 entspricht; d. h. 1 Theil Kalk zerstörte 0,84 Zucker.

Eine zweite Lösung, die bei einem Zuckergehalt von 10 Grm in 100 Cc. eine Drehung von 30,8 Grad hervorgebracht hätte, ergab nach Zusatz von 0,686 Grm. Kalk eine soche von nur 26 Grad. Somit war hier eine Verminderung der Polarisation um 4,8 Grad eingetreten, welche einem Zuckergehalt von 0,78 entspricht; d. h 1 Theil Kalk zerstörte 1,14 Theile Zucker.

Folgende Zusammenstellung zeigt im Mittel die sehr abweichenden Resultate der vorstehenden Versuche:

| 1 Gewichtstheil Kalk zerstörte | Dubrunfaut | Stammer | Jodin | Eigene Versuche |
|---|---|---|---|---|
| Gewichtstheile Zucker | 0,79 | 1,22 | 0,612 | 0,99 |

Die Differenzen der vorstehenden Beobachtungen mögen theilweise entspringen aus den kaum vermeidlichen Fehlern bei Polarisationen mit den jetzt gebräuchlichen Instrumenten.

Eine mehrere Jahre in einer festverschlossenen Flasche aufbewahrte Zuckerlösung enthielt in einem Liter 45,48 Grm. Kalk gebunden an Zucker und 4,53 Grm. vereinigt mit einer organischen Säure, die aus dem Zucker entstanden sein musste. Zu einer Erkennung der Natur dieser Säure reichte die geringe erhaltene Menge nicht aus; nur so viel will der Verf. bemerken, dass sie auch nach Wochen keine Spur einer Krystallisation zeigte und dass sie mit Blei- und Silberoxyd in Wasser unlösliche Salze bildet.

Eine concentrirte Zuckerkalk-Lösung, die auf 1 Atom Kalk 2 Atome Zucker enthielt, setzte der Verf. in einer offenen Porzellanschaale anfänglich der Luft, zuletzt einer Temperatur von 70—80° C. aus; sie trocknete zu einer gummiartigen Masse ein, die sich leicht pulvern liess. In *wenig*

Wasser löste sich dieses Pulver *vollkommen klar*; mit viel Wasser übergossen trat ziemlich rasch die Ausscheidung von kohlensaurem Kalk ein. Die Analyse dieses Pulvers ergab auf 4,22 Grm. Aetzkalk 4,0 Grm. kohlensauren Kalk als Mittel dreier Bestimmungen. Die Kohlensäure wurde mittelst Scheibler's Apparat aus dem kohlensauren Baryt, der erhalten war durch Zerlegen des fraglichen Pulvers mit Salzsäure und Einleiten der frei werdenden Kohlensäure in Barytwasser, ermittelt. Der Kalk wurde als kohlensaurer gewogen.

*Verhalten der Lösung des freien Zucker enthaltenden Zuckerkalkes gegen Oxyde der Schwermetalle.*

Um zu ermitteln, in wie weit die Löslichkeit der Oxyde der Schwermetalle abhängig ist von der Stärke der Zuckerkalk-Lösungen, stellte der Verf. Versuche mit drei verschiedenen Lösungen an.

Eine gewogene Zuckermenge wurde in einer fest verschliessbaren Flasche in möglichst wenig Wasser gelöst und zu dieser Lösung eine frisch bereitete Kalkmilch gegeben, die soviel Kalk enthielt, dass auf 2 Atome des angewandten Zuckers mehr als 1 Atom desselben kam.

Diese Mischung wurde unter öfterm Umschütteln einige Zeit stehen gelassen, hierauf filtrirt. In dem Filtrat wurde die Menge des Kalks durch Titriren mittelst einer genau eingestellten Normalschwefelsäure, die des Zuckers mittelst frisch bereiteter Fehling'scher Lösung nach vorangegangener Inversion durch Schwefelsäure ermittelt.

Dieser Lösung wurde nun noch soviel Zucker zugegeben, dass 2 Atome desselben auf 1 Atom Kalk vorhanden waren.

Der angewandte Zucker war eine sehr feine Raffinade, die nach dem Verbrennen kaum eine Spur Asche hinterliess. Der Aetzkalk war erhalten durch Glühen eines reinen Marmors.

Alle diese Lösungen waren vollkommen klar; sie wurden in verschlossenen Flaschen aufbewahrt. Ihr Gehalt an Aetzkalk erlitt, so lange die Versuche währten, keine Veränderung; es entstand keine den Kalk sättigende organische Säure aus dem Zucker. Von diesen Lösungen wurden nun mittelst einer Pipette genau gemessene Mengen mit den Oxyden der betreffenden Metalle zusammengebracht und diese Mischungen mit Wasser auf ein bestimmtes Volum eingestellt. Von den Lösungen I. und II. wurden je 75 Cc., von der Lösung III. je 50 Cc. mit dem betreffenden Metalloxyd und Wasser auf 100 Cc. gestellt. Dieselben Mengen wurden ohne Metalloxyde nur mit Wasser in dem angegebenen Verhältniss verdünnt und in dieser Mischung die Menge des Kalkes, sowie das specifische Gewicht derselben unter Berücksichtigung der herrschenden Temperatur ermittelt[1]).

| | Zucker in 1000 Cc. | Kalk in 1000 Cc. | Gramm-Atome in 1000 Cc. | | Atomistisches Verhältniss | | Spec. Gewicht |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Kalk | Zucker | Kalk | Zucker | |
| stärkste I. | 418,65 | 34,356 | 1,227 | 2,45 | 1 | 2 | 1,2057 |
| mittlere II. | 296,54 | 24,248 | 0,86 | 1,734 | 1 | 2 | 1,1432 |
| schwächste Lösung III. | 174,42 | 14,140 | 0,505 | 1,02 | 1 | 2 | 1,0812 |

Keine dieser Lösungen erlitt beim Erwärmen auf 70—80° C. eine Veränderung; sie blieben sämmtlich vollkommen klar. Nach monatelanger Aufbewahrung in verschlossenen Flaschen war keine Verminderung der Alkalität eingetreten.

1) Das specifische Gewicht wurde hier wie bei allen folgenden Versuchen mittelst einer freien Senkspindel und der Wage ermittelt.

Die Quantität der betreffenden Metalloxyde wurde, gestützt auf vorangegangene qualitative Versuche, stets so genommen, dass ein Theil nach Beendigung der Reaction ungelöst verblieb. Wie schon angegeben, wurden von den Lösungen I. und II. je 75, von der Lösung III. je 50 Cc. mit Wasser und dem betreffenden Oxyde auf 100 Cc. gebracht und diese Mischung in einem verkorkten Fläschchen auf dem Wasserbade 8—12 Stunden auf 70—80° C. erhalten, hierauf noch zwei Tage der gewöhnlichen Temperatur unter öfterm Umschütteln ausgesetzt. Die filtrirte Flüssigkeit wurde der Prüfung unterworfen.

Die Metalloxyde wurden nach Einäscherung der Lösung wie gewöhnlich bestimmt.

Eine krystallisirte Verbindung von Kalk mit Kupferoxyd und Zucker, wie sie von Hunton (Journ f. pr. Ch. 11, 410; Berz. Jahresber. 18, 321) beschrieben ist, konnte der Verf nicht beobachten.

Alle Lösungen der Oxyde der Schwermetalle trocknen über Schwefelsäure zu amorphen, in wenig Wasser vollkommen klar löslichen Verbindungen ein. Die wässrigen Lösungen scheiden im concentrirten Zustande nur sehr langsam, im verdünnten rasch den Kalk als kohlensauren und mit diesem die Metalloxyde aus.

Alkohol fällt aus den Lösungen den Kalk in Verbindung mit Zucker nebst den Metalloxyden. Die über Schwefelsäure getrockneten amorphen Massen stellen, nach dem Zerreiben mehr oder weniger die Farbe des betreffenden Metalloxyds tragende Pulver dar, die sich im Wasser vollkommen klar auflösen.

Die folgende Tabelle enthält die Lösungen nach ihrem Gehalt an Zucker, Kalk und Metalloxyd in übersichtlicher Zusammenstellung:

| Metalloxyde | I. Concentrirteste Lösung, im Liter enth.: | | | II. Mittlere Lösung im Liter enthaltend: | | | III. Verdünnteste Lösung im Liter enthaltend: | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Zucker | Kalk | Metalloxyd | Zucker | Kalk | Metalloxyd | Zucker | Kalk | Metalloxyd |
| Magnesia . . | 418,65 | 34,356 | 0,30 | 296,54 | 24,248 | 0,245 | 174,42 | 14,14 | 0,225 |
| Thonerde . . | „ | „ | 1,35 | „ | „ | 0,325 | „ | 12,29 | 0,197 |
| Eisenoxyd . | „ | „ | 6,265 | „ | „ | 4,710 | „ | 14,14 | 3.08 |
| Manganoxyd | „ | „ | 0,50 (3,1) | „ | „ | 0,375 | „ | „ | 0,32 |
| Chromoxyd . | „ | 32,95 | 1,07 | „ | 23,26 | 0,56 | „ | — | 0,20 |
| Kobaltoxydul | „ | 34,356 | 1,562 (1,81) | „ | 24,248 | 1,002 | „ | 14,14 | 0,29 |
| Nickeloxydul | „ | „ | 0,29 | — | — | — | — | - | — |
| desgl. aus Nickelhyperoxyd . . . | „ | „ | 0,487 | — | — | — | — | — | — |
| Zinkoxyd . . | — | — | — | — | — | — | — | 12,12 | 0,246 |
| Cadmiumoxyd . . . | — | 29,71 | 0,22 | — | — | — | — | 7,58 | 0,48 |
| Kupferoxyd . | 418,65 | 34,356 | 10,265 | 296,54 | 24,248 | 5,68 | 174,42 | 14,14 | 3,475 |

Von Zinnoxydul, Antimonoxyd und Wismuthoxyd werden nicht unbedeutende Mengen von der Lösung des Zweifach-Zuckerkalkes aufgenommen.

(Zeitschr. Rübenzucker-Ind. 1865, 851 u. 860.)

**Notizen** von V. Kletzinsky. 1. Um reines chlorfreies *einfach-chromsaures Kali* für analytische Zwecke zu bereiten, schmelzt man 125 Theile doppelt-chromsaures Kali mit 100 Theilen Kalisalpeter bis zum klaren, ruhigen Flusse zusammen. Das Salz ist dann rein und frei von $NO_5$ und $NO_3$.

2. Schmilzt man trocknes *chromsaures Chlorkalium* in einem Tiegel, so erhält man neben KCl und $KO.2CrO^3$ schöne bronze glänzende Flitter von $Cr^2O^3$ ($2Cr_2O_6ClK = Cr_2O_3 + KO.2CrO_3 + KCl + O_2 + Cl$). Wird das Salz in conc. HCl gelöst und zur Trockne verdampft, so erhält man einen schönen violetten Rückstand von KCl und und *Chromoxychlorid* ($2Cr_2O_6ClK + 9HCl = Cr_2O_3.Cr_2Cl_3 + 2KCl + Cl_6 + 9HO$).

3 Um *Blausäure* zu bereiten, mischt man in einer Retorte gleiche Theile käufliches Zinnsalz und Cyanquecksilber und destillirt im Wasserbade. Das aus conc. Lösungen von HgCy und KJ krystallisirende Doppelsalz giebt, in verdünntem Natron gelöst, ein sehr empfindliches Reagens auf Ammoniak ab. Es ist beständiger als das Planta'sche.

4. Man schmelzt unter Naphta 25 Grm. Hg und 10 Grm. Ka zusammen. Das trockene geriebene Amalgam erwärmt man in einem Kölbchen mit 10 Gr. reinem Chloroform. Es entwickelt sich 1 Liter *Formyl*[1]) (CH).

5. Leitet man *Naphtalin* durch eine glühende Röhre, so zerfällt es in Grubengas und sehr feinen Russ, der als Tusche u. s. w. Verwerthung finden könnte. — In schmelzendem Naphtalin quillt und löst sich Kautschuk mit grosser Leichtigkeit.

6. *Hyoscyamin.* Der Verf. stellte das Alkaloid nach dem Verfahren von Geiger (Ann. Ch. Pharm. 7, 270) aus Bilsenkrautsamen dar. Zur Reinigung wurde die conc. wässrige Lösung desselben mit einem Gemenge von 1 Theil Porzellanthon, 1 Theil Holzkohle und 2 Theilen Spodiummehl innig vermischt und der Brei in dünnen Lagen an der Sonne getrocknet. Der trockne Rückstand wurde dann in Aether gelöst, die ätherische Lösung verdunstet, der Rückstand vorsichtig geschmolzen und aus Weingeist umkrystallisirt. Die Analyse des reinen Alkaloids ergab im Mittel: C = 79,2; H = 7,5; N = 6,2; Θ = 7,1. Aus der Zusammensetzung des Golddoppelsalzes ergab sich dann die Fomel $C_{15}H_{17}N\Theta$.

Bei anhaltendem Kochen des Hyoscyamins mit Natronlauge unter verstärktem Drucke, entweichen alkalische Dämpfe, und aus der concentrirten Lösung schossen grosse prismatische Krystalle an, die an trockner Luft rasch verwitterten und 21 % Krystallwasser enthielten. Die Krystalle gaben mit Wasser und Alkohol alkalische Lösungen, durch Salzsäure fiel aus der wässrigen Lösung ein weisser krystallinischer Körper. Letzterer liess sich theilweise sublimiren, färbte sich am Lichte gelblich und enthielt im Mittel C = 73,2; H = 7,3; Θ = 19,5, hatte also die Zusammensetzung der *Santoninsäure.* Die Natronverbindung war demnach *santoninsaures Natron* $C_{15}H_{17}Na\Theta_3 + 4H_2\Theta$ und das Hyoscyamin lässt sich betrachten als *Santoninsäure-Nitril* $C_{15}H_{17}(NH_4)\Theta_3 - 2H_2\Theta = C_{15}H_{17}N\Theta$.

7. *Ueber Solanin.* Es gelang dem Verf. eine krystallisirte Verbindung dieses Alkaloids mit dreibasischer Phosphorsäure darzustellen. Er berechnet daraus das Moleculargewicht 413 für Solanin. Aber gänzlich unbekannt mit den neueren Arbeiten[2]) über Solanin findet er aus der Elementaranalyse die falsche Formel $C_{21}H_{35}N\Theta_7$ für dieses Alkaloid. — Durch Behandeln mit

1) Dieses sogenannte „Formyl" ist jedenfalls Acetylen. Ich habe früher einmal Versuche darüber angestellt, ob das mit Aether oder Kohlenwasserstoffen verdünnte Chloroform beim Behandeln mit Na so zersetzt werde, dass darauf eine bequeme Darstellungsweise des Acetylen's gegründet werden könne. Das Auftreten von Acetylen wurde allerdings bei diesen Versuchen constatirt, aber die Zersetzung verlief unter allen Umständen äusserst langsam und war sehr unvollständig. F.

2) Vergl. Zwenger u. Kind. Ann. Ch. Pharm. 118, 129.

Natriumamalgam (2 Theile Amalgam auf 1 Theil Solanin) in wässriger Lösung wurde das Solanin in *Buttersäure* und *Nikotin* gespalten. Beim Destilliren ging das Nikotin über und konnte durch Schütteln des Destillats mit Aether isolirt werden. Das freie Nikotin, sowie das Platin-Doppelsalz wurden analysirt. Aus dem Rückstande in der Retorte wurde durch Destillation mit Schwefelsäure Buttersäure gewonnen, deren Silber- und Barytsalz die Zusammensetzung und alle Eigenschaften der entsprechenden buttersauren Salze besassen. — Die Zersetzung des Solanins drückt der Verf. durch die Gleichung aus: $2C_{21}H_{35}N\Theta_7 + 4H + 2H_2\Theta = 8C_4H_8\Theta_2 + C_{10}H_{14}N_2$. Die Ausbeute entsprach aber nicht genau dieser Gleichung, denn von 10 Grm. Solanin wurden nur 1,5 Gr. Buttersäure und 1,5 Grm. Nicotin erhalten. — Auch durch Gähren des Solanins mit Kreide, Zucker und faulem Käse wurde *Nikotin* in Freiheit gesetzt.

8. *Ueber Berberin.* Berberin wird durch Destillation mit unterchlorigsaurem Natron so zersetzt, dass aller Stickstoff als *Trimethylamin* austritt. Letzteres nennt der Verf. noch *„Propylamin"*. Im Rückstande befindet sich eine stark gelb färbende organische Substanz, deren Reindarstellung nicht gelang. Vielleicht war es *Moringerbsäure.* Diese Zersetzung drückt der Verf. durch eine Gleichung aus, in welcher abermals zwei falsche Formeln für Berberin und Moringerbsäure erscheinen:

$$\underset{\text{Berberin}}{C_{21}H_{19}N\Theta_5} + 2\Theta + 2H_2\Theta = C_3H_9N + \underset{\text{Moringerbsäure.}}{C_{18}H_{14}\Theta_9}$$

Der Verf. scheint in der neueren chemischen Literatur nicht bewandert zu sein.

(Aus: Mittheil. aus d. Geb. d. reinen und angew. Chem. Wien, Selbstverlag des Verf.'s.)

---

**Ueber die Bestimmung des Harnzuckers aus der Drehung der Polarisationsebene.** Von M. Tscherinoff. Der Verf. bestätigt durch eine Versuchsreihe, dass man beim jetzigen Zustande unserer Kenntnisse die Menge des Zuckers im Harn aus der Drehung der Polarisationsebene nicht mit Sicherheit bestimmen kann. (Akad. z. Wien. Sitzungsber. 1865, 502.)

---

**Berichtigung wegen einer neuen Erde.** Von C. Bischof und C. Holthof. Die Verf. theilen mit, dass es ihnen nicht gelungen ist bei Wiederholung ihrer Versuche (Pogg. Ann. 122, 646) aus dem Flussspath von Goslar am Harz die vermuthete *„neue Erde"* zu gewinnen.

(Pogg. Ann. 126, 655.)

---

**Ueber die Abhängigkeit des Glykogengehaltes der Leber von der Ernährung.** Von Michael Tscherinoff. Der Verf. hat die Versuche von Pavy (Researches on the nature and treatement of diabetes, London 1862) an Hühnern bestätigt. Er hat das Glykogen in der Leber bestimmt, unter der Annahme die Leber enthalte ausser Glykogen nur in Alkohol oder Aether lösliche stickstoffhaltige Verbindungen, indem er aus ihrem Stickstoffgehalt nach Behandlung mit Alkohol und Aether auf ihren Glykogengehalt schloss, und für das Lebergewebe mit dem darin zurückbleibenden Eiweiss einen ungefähren unveränderlichen Stickstoffgehalt annahm. Oder 2. hat er den freien auskochbaren Zucker und dann den mit Speichel aus dem Glykogen gebildeten Zucker bestimmt und daraus auf den Glykogengehalt der Leber geschlossen. Er beobachtete, dass der Glykogengehalt durch Stopfen mit Zucker *vermehrt* wird, (und die Hühner nach 3 Tagen Fettlebern bekamen) konnte aber nicht so grosse Zahlen wie Pavy für den Glykogengehalt finden. Der Verf. glaubt, dass der Zucker den Verbrauch an Fett und Glykogen vermindere. (Akad. z. Wien. Sitzungsber. 1865, 412.)

# Ueber die Einwirkung von Natriumamalgam auf Benzoylwasserstoff in ätherischer Lösung.

Von A. Claus.

(Ann. Ch. Pharm. 137, 92.)

In reines Bittermandelöl, welches in dem 5—6 fachen Volum gewöhnlichen Aethers gelöst war, wurde überschüssiges, teigartiges Natriumamalgam eingetragen und die bald eintretende Reaction durch Schütteln und Abkühlen von aussen geregelt. Nach 8—10 Stunden wurde der ausgeschiedene flockige Körper abfiltrirt und mit Aether gewaschen. Er bestand aus benzoesaurem Natron. Die davon getrennte ätherische Lösung hinterliess beim Verdunsten ein dickflüssiges Oel, das beim Stehen an der Luft allmählich krystallinisch erstarrte und, durch Beimengung einer kleinen Menge einer andern, nicht näher untersuchten Substanz, einen sehr angenehmen, an Hyacinthen erinnernden Geruch besass. In Aether und Alkohol löst sich der krystallinische Körper sehr leicht, kann aber aus diesen Lösungen nur schwierig gut krystallisirt erhalten werden, aus Wasser, worin er schwer löslich ist, krystallisirt er mit verschiedenem Krystallwassergehalt in sehr verschiedenen Formen, bald in langen Nadeln, bald in prismatischen Tafeln, aus der alkoholischen Lösung wird er beim Verdunsten wasserfrei erhalten. Die Analyse ergab die empirische Formel $\mathrm{C_7H_7O}$. Der Verf. hält diese Substanz für identisch mit dem *Dicresel* von Church (Phil. Mag. [4] 25, 522 u. Jahresber. 1863, 337) und dem von Herrmann (Ann. Ch. Pharm. 132, 78) bei der Einwirkung von Wasserstoff auf Benzoesäure erhaltenen Körper. Der Schmelzpunct scheint indess niedriger zu liegen, als ihn Church (129°) und Herrmann (116°) angeben, da beim Trocknen bei 100° die Substanz stets geschmolzen war. In höherer Temperatur sublimirt ein grosser Theil unzersetzt, ein anderer wird zersetzt, wobei der Geruch nach Bittermandelöl auftritt. Bei der Destillation mit Kalk entsteht Benzol.

Beim Cuminol verläuft die Einwirkung des Natriumamalgams in ätherischer Lösung ganz analog, es bildet sich cuminsaures Natron und neben Spuren eines äusserst fein nach Obst riechenden Oeles, ein in Aether gelöster indifferenter Körper von der Zusammensetzung $\mathrm{C_8H_9O}$[1]), der in Wasser, auch in siedendem, fast ganz unlöslich ist und aus Weingeist in grossen, atlasglänzenden Nadeln krystallisirt. In ganz trocknem Zustande mit reinem Schwefelsäurehydrat befeuchtet, färbt er sich prachtvoll violettblau, mit englischer Schwefelsäure intensiv kirschroth.

1) Da das Cuminol $\mathrm{C_{10}H_{12}O}$ und nicht $\mathrm{C_8H_8O}$ ist, so sieht man nicht recht ein, wie die Reaction hier „ganz analog" wie beim Bittermandelöl verläuft. F.

# Ueber die Valerolactinsäure, eine neue der Milchsäure homologe Säure.

Von Rudolph Fittig.

Vor einiger Zeit theilte ich einige Versuche mit, welche von Herrn John Clark aus Glasgow unter meiner Leitung ausgeführt waren. Diese frühere Mittheilung[1]) bezog sich im Wesentlichen auf die *Amidovaleriansäure,* das schön krystallisirende Zersetzungsproduct der Bromvaleriansäure bei der Einwirkung des kaustischen Ammoniaks. Im Zusammenhang mit dieser Untersuchung hat Herr Clark jetzt auch die der Milchsäure homologe zur Valeriansäuregruppe gehörende Säure $C_5H_{10}O_3$, welche wir *Valerolactinsäure* nennen wollen, dargestellt und genauer untersucht.

Um diese Säure zu erhalten, wurde die rohe, nur durch Waschen mit Wasser gereinigte Bromvaleriansäure mit Wasser und etwas mehr als der berechneten Menge Silberoxyd zum Sieden erhitzt. Die Zersetzung verlief sehr rasch unter Abscheidung von Bromsilber. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Schwefelwasserstoff vom gelösten Silber befreit und darauf zur Verjagung der Valeriansäure (welche der angewandten rohen Bromvaleriansäure noch beigemengt war) im Wasserbade verdunstet. Es blieb ein gelber, entweder gar nicht, oder doch nur sehr unvollständig erstarrender Syrup von unreiner Valerolactinsäure. Zur Reinigung derselben eignet sich besonders gut das Calciumsalz, aus dem durch wechselseitige Zersetzung leicht das Zinksalz erhalten werden kann. Dieses liefert, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die freie Säure.

Die reine Valerolactinsäure krystallisirt aus ihrer über Schwefelsäure zum dicken Syrup verdunsteten Lösung in grossen völlig farblosen und durchsichtigen, sehr regelmässig ausgebildeten rectangulären Tafeln, die bei 80° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen und im Luftbade schon unter 100° sich langsam aber vollständig verflüchtigen. Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich, zerfliesst aber an der Luft nicht. Die Analyse ergab die Formel $C_5H_{10}O_3$.

*Valerolactinsaures Natrium* $NaC_5H_9O_3$ wurde durch genaues Ausfällen des reinen Calciumsalzes mit kohlensaurem Natrium, Verdunsten des Filtrats und Ausziehen des Rückstandes mit kaltem Alkohol dargestellt. Es scheidet sich aus seiner concentrirten Lösung in warzigen Krystallen ab und ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich.

*Valerolactinsaures Calcium* $Ca(C_5H_9O_3)_2 + 2H_2O$. Die rohe Valerolactinsäure wurde mit Kalkspathpulver neutralisirt und die Lösung zur Krystallisation verdunstet. Es schied sich eine etwas gefärbte Krystallmasse ab, welche durch Waschen mit Alkohol leicht farblos und durch Umkrystallisiren aus Wasser vollständig rein erhalten wurde. Es ist ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, etwas

1) S. diese Zeitschr. N. F. 1, 503.

weniger in kaltem und unlöslich in Alkohol. Auch beim langsamen Erkalten seiner Lösung schied es sich stets in undeutlichen Krystallmassen, nie in einzelnen gut ausgebildeten Krystallindividuen ab. Sein Krystallwasser scheint das Salz schon bei längerem Verweilen über Schwefelsäure allmählich zu verlieren.

*Valerolactinsaures Zink* $Zn(C_5H_9O_3)_2$ lässt sich durch Neutralisiren der rohen Säure mit Zinkoxyd darstellen. Enthält die rohe Säure aber, wie es meistens der Fall und ohne grossen Verlust kaum zu vermeiden ist, noch Valeriansäure, so ist das Salz schwer auf diesem Wege rein zu erhalten, da es nahezu dieselben Löslichkeitsverhältnisse, wie das valeriansaure Zink besitzt. Vollständig rein erhält man es durch Aufkochen oder längeres Stehen einer mit Chlorzink vermischten Lösung des Calciumsalzes und einmaliges Umkrystallisiren. Es ist schwer löslich in Wasser, in heissem kaum leichter als in kaltem und scheidet sich beim Verdunsten in voluminösen blättrigen Krystallmassen ab, die grosse Aehnlichkeit mit dem valeriansauren Zink zeigen.

*Valerolactinsaures Silber* $AgC_5H_9O_3$. Fügt man zu der concentrirten Lösung des Natriumsalzes eine neutrale Silberlösung, so entsteht ein weisser voluminöser Niederschlag, der sich in heissem Wasser leicht und fast ohne Zersetzung löst und beim Erkalten der filtrirten Lösung im Dunkeln in farblosen Krystallen anschiesst. In der verdünnten Lösung bewirkt Silberlösung keine Fällung.

*Valerolactinsaures Kupfer* $Cu(C_5H_9O_3)_2$ ist schwer löslich in Wasser und krystallisirt in hellgrünen, völlig durchsichtigen, sehr schön ausgebildeten quadratischen Prismen, die häufig so kurz sind, dass sie tafelförmig erscheinen. Man erhält es leicht durch Zusatz von essigsaurem Kupfer zu der heissen, ziemlich verdünnten Lösung des Calciumsalzes.

---

## Ueber das Antimonoxyd.

Von A. Terreil.

(Compt. rend. 62, 302.)

Glüht man Antimon oder röstet man Schwefelantimon bei Luftzutritt, so bildet sich stets *prismatisches* Antimonoxyd. Das oktaedrische Oxyd wird nur gebildet, wenn man das prismatische Oxyd in einem nicht oxydirenden Gase langsam sublimirt. — Das prismatische $SbO_3$ besitzt viel ausgeprägtere Eigenschaften als das oktaedrische Oxyd, welches viel beständiger ist. So werden die Krystalle des Ersteren durch AmS sofort braunroth gefärbt und gelöst, während die Krystalle des Letzteren durch AmS nicht verändert werden, sondern in diesem Reagens ihren Glanz unverändert behalten. Das spec.

Gewicht des *natürlichen* oder künstlichen prismatischen Oxyds ist = 3,72 und das spec. Gewicht des *natürlichen* oder künstlichen oktaedrischen Oxyds = 5,11.

Aus alkalischen Antimonoxydlösungen erhielt der Verf. (tetragonale?) Krystalle der beiden Verbindungen $NaO.SbO_3.6HO$ und $NaO.3SbO_3.2HO$. Das Salz $NaO.SbO_3$ wird vom AmS nicht angegriffen, während das andere davon sofort zersetzt und langsam aber vollständig gelöst wird. — Die Lösung des Antimonoxyd-Natrons fällt die Silberlösung weiss, der Niederschlag ist in verdünnter Salpetersäure löslich. *Ammoniak* färbt das Salz *braun* und löst es dann — (charakteristisch). HS und AmS fällen nur eine angesäuerte Lösung des Salzes. — Das Antimonoxyd-Natron fällt Eisenoxydlösungen gelblich weiss, Bleizucker weiss, Kupfervitriol bläulich-weiss, und salpetersaures Quecksilberoxydul weiss. Alle diese Niederschläge lösen sich in verdünnter Salpetersäure.

---

## Ueber das Amidodiphenylimid, eine neue organische Base.

Von C. A. Martius und P. Griess.

(Akd. z. Berlin, Sitzungsber. 1865, 633.)

Unter der grossen Anzahl von Farbstoffen, welche wir der wunderbaren Entwicklung der Anilinfarbenindustrie verdanken, befindet sich auch einer, der unter dem Namen „Anilingelb" vor ungefähr zwei Jahren durch die bekannte Firma „Simpson, Maule und Nicholson" in London in den Handel gebracht wurde. Die Verf. hatten erfahren, dass die Herren Simpson, Maule und Nicholson das Anilingelb durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Anilin darstellten und dass sie dasselbe für identisch hielten mit dem Diazoamidobenzol ($C_{12}H_{11}N_3$), welches Griess früher ausführlich beschrieben hat.

Da die Verf. sich zur gemeinschaftlichen Ausführung einer gewissen Versuchsreihe vereinigt hatten, zu der eine grössere Menge Diazoamidobenzol erforderlich schien, so beschlossen sie, um der gerade nicht sehr angenehmen Darstellung desselben zu entgehen, sich des käuflichen Materials zu bedienen. Sie erhielten dieses als ein braungelbes, lockeres, krystallinisches Pulver. Um sich zu überzeugen, ob dasselbe in der That mit dem Diazoamidobenzol identisch sei, untersuchten sie sein Verhalten gegen kochende Chlorwasserstoffsäure, durch welche das Diazoamidobenzol bekanntlich eine sehr charakteristische Zersetzung im Sinne nachstehender Gleichung erleidet:

$$\underbrace{C_{12}H_{11}N_3}_{\text{Diazoamidobenzol.}} + H_2O = \underbrace{C_6H_6O}_{\text{Phenol.}} + \underbrace{C_6H_7N}_{\text{Anilin.}} + 2N$$

Die Verf. beobachteten dabei auch nicht die allergeringste Gasentwicklung und ebenso wenig konnten in der tief roth gefärbten, chlorwasserstoffsauren Auflösung, Phenol oder Anilin aufgefunden werden. Als sie die salzsaure Lösung dagegen mit Ammoniak übersättigten, nachdem sie durch Filtration von einer Spur eines unlöslichen Harzes befreit worden war, entstand eine reichliche Menge eines gelben krystallinischen Niederschlages, während sich in der Mutterlauge beträchtliche Mengen Oxalsäure nachweisen liessen.

Durch diesen Versuch wurde nicht allein die vollständige Abwesenheit von Diazoamidobenzol im Anilingelb dargethan, sondern auch der Beweis geliefert, dass dasselbe, abgesehen von der Spur harziger Substanz, nur aus dem Oxalat einer organischen Base bestand. Zur Reinigung wird diese Base destillirt und einmal aus Alkohol umkrystallisirt. Ihre Zusammensetzung ist: $C_{12}H_{11}N_3$ (Amidodiphenylimid). Dass sie mit dem ihr isomeren Diazoamidobenzol nichts gemein hat, erhellt schon aus der Art ihrer Reindarstellung und ihren nachstehenden Eigenschaften.

In Wasser ist das Amidodiphenylimid selbst in der Siedehitze nur sehr wenig auflöslich, reichlicher dagegen in Aether und heissem Alkohol. Aus der heiss gesättigten alkoholischen Lösung krystallisirt beim Erkalten der grösste Theil wieder aus, in gelben rhombischen Nadeln oder Prismen, von ungefähr 49° 20′, deren scharfe Seitenkanten durch breitere Flächen gerade abgestumpft werden. Da die Enden der sonst ziemlich grossen Krystalle alle abgerundet waren, konnte Prof. V. von Lang nichts weiter über die krystallographischen Constanten mittheilen.

Das Amidodiphenylimid schmilzt bei 130° C., erstarrt wieder bei 120° C. und siedet, ohne Zersetzung zu erleiden, bei einer Temperatur die höher ist als der Siedepunct des Quecksilbers. Mit Säuren verbindet es sich zu wohl charakterisirten Salzen, die zum grössten Theil gut krystallisiren. Das Diazoamidobenzol dagegen wird fast immer in messinggelben Blättchen erhalten, die bei 91° C. schmelzen, und in höherer Temperatur explodiren. Erwärmt man dasselbe mit Säuren, so zersetzt es sich unter Entwicklung von Stickstoff.

Dass das Amidodiphenylimid in ähnlicher Weise wie das Diazoamidobenzol durch Einwirkung von salpetriger Säure auf alkoholische Lösungen von Anilin entsteht, haben die Verf. im Laufe ihrer Untersuchungen bestätigt gefunden[1]). Die Verf. haben sich ferner überzeugt, dass es in der That nur von der Temperatur abhängt, ob der eine oder der andere von diesen beiden Körpern bei dieser Reaction zu erwarten steht. Lässt man die salpetrige Säure in der Kälte auf die Anilinlösung einwirken, so wird nur Diazoamidobenzol erhalten; zur Bildung des Amidodiphenylimids dagegen ist eine höhere Temperatur

---

1) Méne scheint der erste gewesen zu sein, welcher diese Bildung des Amidodiphenylimids beobachtet hat. Compt. rend. 102, 311, auch Jahresbericht 1861, 496.

erforderlich. Anilin wird in der dreifachen Menge Alkohol gelöst, und in die etwas erwärmte Lösung, ohne dabei abzukühlen, ein starker Strom salpetriger Säure geleitet, so lange, bis die Flüssigkeit eine tief rothe Farbe angenommen hat. Man versetzt dieselbe darauf mit einem grossen Ueberschuss mässig concentrirter Salzsäure, wobei die Mischung sofort zu einem braunrothen, dicken Brei erstarrt. Dieser wird auf ein Filter geworfen und zur Entfernung der Mutterlauge, welche stets eine beträchtliche Menge Phenylsäure enthält, nochmals mit sehr verdünntem Alkohol gewaschen. Der Filterrückstand wird dann wiederholt mit kochendem Wasser ausgezogen, aus den vereinigten Lösungen die Basen mit Ammoniak abgeschieden und in oben angegebener Weise gereinigt.

Während die Verf. mit den eben beschriebenen Versuchen beschäftigt waren, wurde ihre Aufmerksamkeit noch auf einen andern gelben Farbstoff gelenkt, der durch Einwirkung von zinnsaurem Natrium auf salzsaures Anilin entsteht und dessen Bildung, soviel den Verf. bekannt ist, zuerst in der Fabrik der Herren J. J. Müller u. Co. in Basel, später auch von Herrn H. Schiff[1]) beobachtet wurde. Die Vermuthung, dass derselbe mit dem Amidodiphenylimid identisch sei, haben die Verf. bestätigt gefunden.

Will man sich dieser letztern Darstellungsweise bedienen, so kann man auf folgende Weise verfahren. Eine Mischung von 3 Theilen zinnsaurem Natrium und 1 Theil Anilinnitrat wird mit 10 Theilen Wasser versetzt und auf 100° C. erwärmt. Wird nun Natronlauge nach und nach in kleinen Portionen zugefügt, so tritt eine heftige Reaction ein. Sobald Säuren einer Probe eine tiefrothe Färbung ertheilen, unterbricht man die Operation und lässt erkalten. Versetzt man darauf mit Salzsäure bis zur Lösung des ausgeschiedenen Zinnoxyds, wobei ein starker Geruch nach Phenol zu beobachten ist, so wird eine beträchtliche Menge eines rothbraunen Harzes abgeschieden. Dieses wird zur Entfernung beigemengten Phenols mit verdünnter Natronlauge digerirt, und dann mit salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht. Die wässrigen Auszüge mit Ammoniak versetzt, liefern Amidodiphenylimid mit allen seinen vorerwähnten Eigenschaften.

Zieht man nur die Darstellungsweise des Amidodiphenylimids mittelst salpetriger Säure in Betracht, so wäre es am einfachsten, wenn man annähme, dass es nach derselben Gleichung entstände wie das ihm isomere Diazoamidobenzol:

$$2\,C_6H_7N + HNO_2 = C_{12}H_{11}N_3 + 2\,H_2O.$$

Aber hiermit steht die letzterwähnte Bildungsweise desselben vermittelst zinnsauren Natriums und salpetersauren Anilins nicht in Einklang, da hierbei keine so einfache Stickstoffsubstitution möglich erscheint. Erinnert man sich übrigens, dass bei beiden Darstellungsweisen das Auftreten von Phenol beobachtet wurde, so kommt man jedenfalls der

1) Journ. d. Chem. u. Phys. 14, 110. 1864.

Wahrheit näher, wenn man die in beiden Fällen stattfindenden Reactionen in gleicher Weise als einen Oxydationsprozess auffasst, nachstehender Gleichung entsprechend:

$$\underbrace{3\,C_6H_7N}_{\text{Anilin.}} + 3\,O = \underbrace{C_{12}H_{11}N_3}_{\text{Amidodiphenylimid.}} + \underbrace{C_6H_6O}_{\text{Phenol.}} + 2\,H_2.O$$

Das Amidodiphenylimid ist eine einsäurige Base und zwar sind seine basischen Eigenschaften nur schwach ausgeprägt, da alle seine Salze schon in Berührung mit viel Wasser in ihre Bestandtheile zerfallen. Die schwach sauren Auflösungen dieser Salze besitzen eine schön cochenillerothe Farbe.

Von den Salzen sind hauptsächlich das Chlorid $C_{12}H_{11}N_3,HCl$, Nitrat $C_{12}H_{11}N_3,HNO_3$, Sulphat $2(C_{12}H_{11}N_3)H_2SO_4$ und Oxalat $2(C_{12}H_{11}N_3)H_2C_2O_4$ bemerkenswerth.

In Wasser lösen sich die Salze, mit Ausnahme des Nitrats, schwer, Sulphat und Oxalat sind selbst in kochendem Alkohol schwierig löslich.

Auf Zusatz von Platinchlorid zu einer alkoholischen Lösung des Chlorids scheidet sich das Platindoppelsalz:

$$2[C_{12}H_{11}N_3,HCl],PtCl_4$$

in feinen braunrothen Nadeln ab.

Setzt man zur alkoholischen Lösung des Amidodiphenylimids eine Lösung von Silbernitrat, so fallen goldgelbe starkglänzende Blättchen, denen die Formel $2(C_{12}H_{11}N_3),AgHO$ zukommt und die in kochendem Alkohol schwer, in Wasser oder Aether fast gar nicht löslich sind.

Bleibt die alkoholische Lösung der Base längere Zeit in der Kälte mit Jodäthyl in Berührung, so entsteht eine schön krystallisirende jodwasserstoffsaure Verbindung der einfach äthylirten Base $C_{12}H_{10}(C_2H_5)N_3$, HJ. Wirken dagegen diese Körper bei 100° auf einander ein, so wird Aethyl-Anilin und ein harziges Product gebildet.

Fast alle schwachsauren Auflösungen dieser Base färben Wolle und Seide intensiv citrongelb. Aus einer Lösung der Pikrinsäureverbindung kann Wolle in einer Farbe gefärbt werden, die dem Cochenilleroth, was Schönheit und Tiefe des Tons anlangt, wenig nachsteht. Dessenungeachtet haben diese Farben eine sehr untergeordnete praktische Bedeutung, weil sie flüchtig sind und in Folge dessen von den damit gefärbten Stoffen, namentlich in höherer Temperatur, nach und nach wegsublimiren.

---

Was die Stellung anlangt, welche das Amidodiphenylimid im chemischen Systeme einnimmt, so ist es nach Berücksichtigung seiner im Vorhergehenden erwähnten Eigenschaften von selbst verständlich, dass es nicht mit dem ihm isomeren Diazoamidobenzol in ein und dieselbe Gruppe gehört. Es zeigt dagegen in mannigfacher Beziehung grosse Uebereinstimmung mit jener Klasse von Verbindungen, deren erstbekanntes Glied das von Mitscherlich entdeckte Azobenzol ist. Die

Verf. sind geneigt diese Base als Amidoazobenzol $C_{12}H_{11}N_3 = C_{12}H_9(NH_2)N_2$ anzusprechen. Im Falle sich diese Ansicht richtig erweist, müsste ihre Darstellung auch aus dem Nitrazobenzol, dessen Existenz von Laurent und Gerhardt[1]) wahrscheinlich gemacht wurde, nach folgender Gleichung gelingen:

$$\underbrace{C_{12}H_9(NO_2)N_2}_{\text{Nitrazobenzol.}} + 3H_2S = \underbrace{C_{12}H_9(NH_2)N_2}_{\text{Neue Base.}} + 3S + 2H_2O.$$

Diese Bildungsweise wäre dann ganz in Uebereinstimmung mit der des Diamidoazobenzols (Diphenin's) aus Dinitrazobenzol:

$$\underbrace{C_{12}H_8(NO_2)_2N_2}_{\text{Binitrazobenzol.}} + 6H_2S = \underbrace{C_{12}H_8(NH_2)_2N_2}_{\text{Diphenin.}} + 6S + 4H_2O.$$

Dass übrigens die angedeutete Beziehung des Amidodiphenylimid's zum Diphenin nicht nur eine rein zufällige ist, möchte schon durch die grosse Aehnlichkeit der beiden Verbindungen, sowie namentlich auch durch die im Nachstehenden erwähnten Zersetzungserscheinungen genügend dargethan werden.

Wird Amidodiphenylimid mit Zinn und Salzsäure erwärmt, so wird es rasch unter Entfärbung gelöst, und in der Auflösung finden sich neben Chlorzinn zwei organische Basen, Anilin und das kürzlich von Herrn Prof. A. W. Hofmann[2]) beschriebene Paraphenylendiamin. Um diese von einander zu trennen, wird das Zinn durch Schwefelwasserstoff entfernt, die filtrirte Lösung zur Trockne verdampft, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und durch Zusatz von concentrirter Salzsäure das chlorwasserstoffsaure Paraphenylendiamin ausgefällt, welches bekanntlich in concentrirter Salzsäure schwer löslich ist. Durch Wiederholung dieser Operation wurde das Paraphenylendiamin von jeder Spur Anilin befreit. Es wurde sowohl durch eine gut stimmende Analyse, als durch die Vergleichung seiner Eigenschaften mit der Hofmann'schen Verbindung identificirt.

Man kann diese Umsetzung durch nachstehende Gleichung versinnlichen:

$$\underbrace{C_{12}H_{11}N_3}_{\text{Amidodiphenylimid.}} + 4H = \underbrace{C_6H_7N}_{\text{Anilin.}} + \underbrace{C_6H_8N_2}_{\text{Paraphenylendiamin.}}$$

Eine weitere Analogie beider Basen ergiebt sich aus dem gleichen Verhalten derselben beim Erhitzen mit einer Oxydationsmischung aus Braunstein und Schwefelsäure; beide liefern dabei reichliche Mengen von Chinon.

Beim Erhitzen des Amidodiphenylimids mit chlorwasserstoffsaurem Anilin bildet sich ein blauer Farbstoff. Auch das Diazoamidobenzol und Diphenin liefern unter diesen Bedingungen einen blauen Farbstoff; es bleibt jedoch zu beweisen ob diese identisch sind.

---

1) Ann. de Ch. et Pharm. 75, 73.
2) Proc. of the Royal Society, Juni 18. 1863.

Aus dem Toluidin lässt sich, sowohl durch Einwirkung der salpetrigen Säure wie des zinnsauren Natriums, eine dem Amidodiphenylimid homologe Verbindung darstellen, welche ebenfalls in gelben Nadeln krystallisirt und mit letzterm auch in allen andern Eigenschaften die grösste Uebereinstimmung zeigt.

---

# Ueber Amidodinaphtylimid und Diazoamidonaphtol.

Von C. A. Martius.

(Akd. z. Berlin, Sitzungsber. 1865, 684.)

Mehrere Jahre vor der Entdeckung der Diazoverbindungen durch P. Griess wurde von Perkin und Church[1]) unter dem Namen Nitrosonaphtylin eine Verbindung von der Formel $C_{10}H_8N_2O$ beschrieben. Bald nach Entdeckung des Diazoamidobenzol, von Griess nahmen die genannten Chemiker ihre Angaben in Betreff dieser Verbindung theilweise zurück[2]), indem sie für dieselbe aus besser stimmenden Analysen die Formel $C_{20}H_{15}N_3$ entwickelten und sie für die dem Griess'schen Diazoamidobenzol (Azodiphenyldiamin) entsprechende Naphthyl-Verbindung erklärten. Auch in einer kürzlich von H. W. Perkin[3]) veröffentlichten Notiz über die Einwirkung des Wasserstoffs im Entstehungsmoment auf diesen Körper wird ihm noch diese Constitution beigelegt.

Der Verf. fand, dass der Körper, welchen Griess in seiner Abhandlung als Diazoamidonaphtol bezeichnet, wesentlich verschieden ist von dem Nitrosonaphtylin oder Azodinaphtyldiamin von Church und Perkin, dass es somit auch in der Naphtyl-Reihe zwei isomere Verbindungen giebt von der Zusammensetzung $C_{20}H_{15}N_3$.

Die dem Griess'schen Diazoamidobenzol entsprechende Verbindung, das *Diazoamidonaphtol:* $\left.\begin{matrix} C_{10}H_9N \\ C_{10}H_6N_2 \end{matrix}\right\}$ bildet sich entweder durch Einwirkung des salpetrigsauren Gases auf eine stark *abgekühlte* Lösung von Naphtylamin oder durch Fällen einer Lösung von chlorwasserstoffsaurem Diazonaphtol ($C_{10}H_6N_2, HCl$) mit einer Lösung von Naphtylamin oder endlich, und dies ist bei weitem die beste Darstellungsmethode, durch Einwirkung einer schwach alkalischen Lösung von salpetrigsaurem Natrium auf krystallisirtes, neutrales chlorwasserstoffsaures Naphtylamin.

$$2(C_{10}H_9N) + HNO_2 = C_{20}H_{15}N_3 + 2H_2O.$$

Das Diazoamidonaphtol scheidet sich aus einer alkoholischen Lö-

---

1) Journ. of the Chem. Soc. 9, 1.
2) Journ. of the Chem. Soc. [2] 1, 208.
3) Journ. of the Chem. Soc. [2] 4, 173.

sung in gelbbraunen Blättchen ab, die schon im Wasserbade zu einem Harze schmelzen, sich in höherer Temperatur aber unter Explosion zersetzen. Beim Erwärmen, selbst mit den schwächsten Säuren, spaltet es sich sofort in Naphtylamin und Naphtylalkohol. Mit concentrirten Mineralsäuren liefert es eine violette Färbung, die jedoch nur vorübergehend ist.

Die Church-Perkin'sche Verbindung, das Nitrosonaphtylin (Azonaphtylamin, Azodinaphtyldiamin) oder nach dem Verf. *Amidodinaphtylimid* bildet sich sowohl durch Einwirkung des salpetrigsauren Gases auf *warme* alkoholische Lösungen von Naphtylamin, wie auch durch Einwirkung von zinnsaurem Natrium auf Naphtylamin, stets neben Naphtylalkohol, man muss deshalb die Bildung dieser Verbindung als Oxydation auffassen:

$$3\,C_{10}H_9N + 3\,O = C_{20}H_{15}N_3 + C_{10}H_8O + 2\,H_2O.$$

Die von Church und Perkin angegebenen Eigenschaften des Amidodinaphtylimids bestätigt der Verf. im Allgemeinen. Die Verbindung besitzt basische Eigenschaften und bildet mit den meisten Säuren wohl ausgeprägte und ziemlich beständige Salze, deren Lösungen alle eine violette Farbe besitzen. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt die freie Base in schönen, langen, rothgelben Nadeln, die sich beinahe ohne Zersetzung destilliren lassen. Die reine Verbindung schmilzt bei 136° zu einem rothen Oele und erstarrt wiederum bei 125° C.

Das Amidodiphenylimid wird unter dem Einflusse von Zinn- und Salzsäure in Anilin und Paraphenylendiamin übergeführt:

$$\underbrace{C_{12}H_{11}N_3}_{\text{Amidodiphenyl-imid.}} + 4H = \underbrace{C_6H_8N_2}_{\text{Paraphenylen-diamin.}} + \underbrace{C_6H_7N}_{\text{Anilin.}}$$

Nach Perkin findet eine ganz analoge Umsetzung beim Amidodinaphtylimid statt:

$$\underbrace{C_{20}H_{15}N_3}_{\text{Amidodinaphtyl-imid.}} + 4H = \underbrace{C_{10}H_{10}N_2}_{\text{Naphtylen-diamin.}} + \underbrace{C_{10}H_9N}_{\text{Naphtylamin.}}$$

Die Base, welche Perkin als Naphtyldiamin bezeichnet, und die er $\left.\begin{matrix}(C_{10}H_7)''' \\ H_3\end{matrix}\right\} N_2$ schreibt, besitzt in der That in ihrem chemischen Verhalten die grösste Aehnlichkeit mit dem Paraphenylendiamin. Ohne Zweifel werden die beiden Verbindungen $C_{20}H_{15}N_3$ und $C_{10}H_{10}N_2$ durch Behandlung mit Braunstein und Schwefelsäure einen Körper von der Fomel: $C_{10}H_6O_2$, das Chinon der Naphtyl-Reihe, liefern in derselben Weise wie Paraphenylendiamin und Amidodiphenylimid Chinon liefern.

# Ueber die festen Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers.

Von J. Fritzsche.

(Petersb. Akad. Bullet. 9, 406.)

Die langjährigen Untersuchungen des Verf.'s haben ihn überzeugt, dass man früher niemals vollkommen reine Substanzen vor sich hatte. Durch Darstellung von Pikrinsäure-Verbindungen war es ihm möglich alle Kohlenwasserstoffe in zwei Gruppen abzutheilen, die weitere Trennung der Glieder einer Gruppe machte aber neue Scheidungsmethoden nöthig. Bei vollkommen reinen Substanzen gab aber die Pikrinsäure wieder ein vortreffliches Mittel ab, das Molecül der Kohlenwasserstoffe zu bestimmen. — Der Verf. berichtet zunächst über einen orangefarbenen Körper, dessen er bereits in einer am 28. April 1862 in der Pariser Akademie gelesenen Notiz über Kohlenwasserstoffe[1]) erwähnte, und welcher die bemerkenswerthe Eigenschaft besitzt, grossen Mengen von farblosen Kohlenwasserstoffen eine schön gelbe Farbe zu ertheilen. Der Körper konnte bisher nur in kleiner Menge erhalten werden; seiner oben angeführten Eigenschaft wegen bezeichnet ihn der Verf. als

## *Chrysogen.*

Das Chrysogen ist in der festen Substanz enthalten, welche sich aus dem sogenannten schweren Steinkohlenöle absondert, und welche aus einem Gemenge verschiedener Kohlenwasserstoffe besteht, zu deren Darstellung sie das Material bildet. Die erste Menge dieses Materials stammte aus der Fabrik von Kurtz, Cropper u. Comp. in Liverpool her[2]). Bei der Bearbeitung dieser Masse, zuerst durch Pressen zwischen Fliesspapier und dann durch Behandeln mit Lösungsmitteln, wurde unter andern auch ein citronengelber, krystallinischer Körper erhalten, und beim Umkrystallisiren desselben aus Alkohol bildeten sich zuweilen eigenthümliche Krystallisationen, welche aus zwei dünnen, gelben, sechsseitigen Tafeln bestanden, symmetrisch verwachsen durch zwischen ihnen befindliche, fast farblose Krystalle von viel kleinerem Durchmesser.

Im Herbste 1858 erhielt der Verf. durch Prof. Anderson in Glasgow, welcher damals schon mit seiner Arbeit über das *Anthracen*[3])

1) Compt. rend. 54, 910.

2) Bullet. phys. mathém. 16, 153. Mélanges phys. et chim. 3, 206.

3) Journ. of the Chem. Society 15, 46. In dieser Abhandlung ist von der gelbfärbenden Substanz nur in sofern die Rede, als der gelben Farbe des Rohproductes und der aus ihm erhaltenen Präparate, sowie auch der Schwierigkeit erwähnt wird, das Anthracen farblos zu erhalten. In Dumas' Abhandlung wird zwar gesagt (Ann. de Ch. et de Ph. 50, 190), dass das Para-

beschäftigt war, aus der dortigen Fabrik von Georg Miller u. Comp. eine bedeutende Menge neuen Materials. Dieses war ein pulverförmiger Körper von citronengelber Farbe, in harte Kuchen zusammengepresst und den Namen *Paranaphtalin* führend, wahrscheinlich durch Umkrystallisiren eines dem oben erwähnten ähnlichen Rohproductes erhalten. Durch Behandeln mit Steinkohlenöl wurden grosse gelbe Blätter erhalten, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel immer dunkler gelb wurden und eine grünschillernde Farbe annahmen, während in der Lösung ein weniger gefärbtes Product zurückblieb. Das am meisten gefärbte Product scheidet sich zuerst aus, und je früher man nach beginnendem Ausscheiden filtrirt, desto dunkler gefärbte Blätter erhält man gewöhnlich, aber desto kleiner ist auch ihre Menge. Durch wiederholtes Umkrystallisiren wurde endlich eine kleine Menge dunkel grüngelber Blätter erhalten, welche unter dem Mikroskop vom Aether gleichsam angefressen wurden. Es blieb anfangs ein orangefarbenes zusammenhängendes Gerippe zurück, bis bei weiterer Behandlung mit Aether ein orangefarbenes Pulver zurückblieb. Dieses Pulver nun ist das *Chrysogen*; da es aber in Aether nur schwer löslich, so darf es nicht zu lange damit ausgewaschen werden; löst man es in Steinkohlenöl, in welchem es in der Wärme sehr viel löslicher ist als bei der gewöhnlichen Temperatur, so erhält man es beim Abkühlen in prachtvoll orangefarbenen, goldglänzenden, höchst dünnen Blättern, welche beim Sammeln auf einem Filter sich an und auf einander legen, so dass man sie als eine zusammenhängende blattartige Masse erhält. Trotz der vielfachsten Bemühungen konnte keine hinreichende Masse zu einer vollständigen Untersuchung gewonnen werden. Ein anderes aus Glasgow bezogenes und als *„grease“* bezeichnetes festes Destillationsproduct aus Steinkohlentheer war ein weicher, gelblicher Körper, ganz zu der Beschreibung passend, welche Anderson in seiner Abhandlung über das *Anthracen* von dem *crude anthracene* giebt, und von weit geringerem Gehalte an gelber Substanz. Wegen eines Gehaltes an Talg wurde dieses Material in den heissen Pressen einer Stearinfabrik zweimal abgepresst. Dabei wurde flüssiges, nach dem Erkalten talgartig erstarrendes Product gewonnen, welches neben Talg und Parafin viel mit Pikrinsäure verbindbare Kohlenwasserstoffe enthielt und als Rückstand harte Kuchen, welche aus einem Gemenge von weisslicher und gelber Substanz bestanden. Diese Kuchen wurden gröblich gepulvert und 27 Pfund davon in einem grossen Blechgefässe mit Alkohol von 90% übergossen. Von der ablaufenden Flüssigkeit destillirte man den Alkohol ab und gewann später zu beschreibende Kohlenwasserstoffe.

Nachdem die rohe Masse im Blechgefässe schon viele Male von Neuem mit Alkohol übergossen worden war, wobei noch eine sehr

---

naphtalin immer von Spuren einer orangefarbenen Substanz begleitet sei, dass aber mit dieser nicht das Chrysogen gemeint sein kann, geht aus dem S. 188 über sie Angeführten hervor.

beträchtliche Menge ungelöst geblieben war, wurde endlich beim ersten Abdestilliren der abgelaufenen Flüssigkeit ein gelbes, pulverförmiges, aus mikroskopischen, an und über einander gelegten Blättern bestehendes Product erhalten. Von diesem wurden allmählich gegen 600 Grm. gesammelt. Je 50 Grm. dieser Substanz wurden mit 5 Liter starken Alkohols in einem Platinkessel einige Minuten lang stark gekocht, dann ungefähr zehn Minuten lang stehen gelassen und nun durch ein feines Battisttuch geseiht; auf diesem blieb ein gelber Körper zurück, aus der farblosen Lösung aber hatten sich beim völligen Erkalten ungefähr 20 Grm. eines vollkommen farblosen Körpers abgesetzt. Der gelbe Körper wurde abermals mit einer gleichen Menge Alkohol gekocht, jetzt aber länger erkalten gelassen, bis sich alles Gelbe ausgeschieden hatte, und eine Probe nur noch farbloses Product absetzte, worauf die Flüssigkeit ebenfalls durchgeseiht und der gelbe Rückstand immer wieder auf gleiche Weise mit neuen, aber immer geringeren Mengen von Alkohol behandelt wurde. Es blieben zuletzt 9 Grm. einer tief gelben Substanz übrig. Diese wurden in 400 Grm. Benzol gelöst und filtrirt; die zunächst sich ausscheidenden Blätter wurden mit grossen Mengen Alkohols gekocht, dann mit kleineren, wobei zuletzt beim Behandeln mit Aether eine kleine Menge *Chrysogen* zurückblieb. Durch Umkrystallisiren aus Benzol wurden schöne orangefarbene Blätter erhalten.

Die ganze Menge von Chrysogen betrug ungefähr 0,57 Grm. Alle Portionen desselben hatten zwar ein gleiches Ansehen und erlitten beim Behandeln mit verschiedenen Lösungsmitteln keine weitere Veränderung, allein eine weitere Garantie für seine Reinheit kann nicht gegeben werden. Zwei Analysen des Chrysogens ergaben:

| | 1. | 2. |
|---|---|---|
| € | 94,31 | 94,97 |
| H | 5,69 | 4,70 |

1 nach Abzug von 2,32% Asche.

Das Chrysogen ist ein sehr schwer löslicher Körper; Benzol und seine Homologen sind noch seine besten Lösungsmittel, aber auch sie lösen bei der gewöhnlichen Temperatur nur sehr geringe Mengen davon auf. Es bedarf ein Theil Chrysogen höchstens 500 Theile kochendes Benzol zu seiner Auflösung, und 2500 Theile davon bei der gewöhnlichen Temperatur. Von kochender krystallisirender Essigsäure bedarf 1 Theil Chrysogen gegen 2000 Theile, bei gewöhnlicher Temperatur 10,000 Theile Essigsäure zu seiner Auflösung. In Aether und Alkohol ist das Chrysogen noch weniger löslich als in Essigsäure.

An den Blättern, in welchen sich das Chrysogen aus heissgesättigten Lösungen in Benzol und Essigsäure absetzt, war keine regelmässige Form zu erkennen, und sie bestanden aus verwachsenen Tafeln. Aus der kochend gesättigten alkoholischen Lösung aber scheidet sich das Chrysogen zwar in viel kleineren Blättern aus, allein diese sind entweder gut ausgebildete rhombische Tafeln oder blattartig aus-

gebreitete Aggregate von ihnen, welche zugespitzte Kreuze mit verschieden grossen Axen bilden, ähnlich wie Salmiak. Wenn die Tafeln sehr dünn sind, haben sie eine fast rosenrothe Farbe, und diese bemerkt man auch gewöhnlich bei der Ausscheidung des Chrysogens aus den gelbgrünen Blättern beim Behandeln mit Aether. Unter den aus Alkohol erhaltenen Tafeln wurden auch einzelne, ihrer dunkleren Farbe zufolge dickere Krystalle beobchtet. Im reflectirten Lichte zeigen die in der Flüssigkeit schwimmenden Krystalle eine goldgrüne Farbe.

Eine ausgezeichnete Eigenschaft des Chrysogens ist das Vermögen, grossen Quantitäten von anderen, an und für sich farblosen festen Kohlenwasserstoffen eine schön gelbe Farbe zu ertheilen. Es bedarf dazu nur ausserordentlich kleiner Mengen, und wenn man z. B. 1 Theil Chrysogen mit 1000 Theilen des in grossen Blättern krystallisirenden Kohlenwasserstoffes $C_{28}H_{10}$ in 5000 Theilen Steinkohlenöl kochend löst, so erhält man eine intensiv-gelb gefärbte Lösung, welche beim Erkalten durch Ausscheidung grünlich gelber Blätter gänzlich erstarrt; ebenso erhält man einen schön grüngelben Körper durch Zusammenschmelzen der beiden Körper in dem angegebenen Verhältnisse. Die so erhaltenen gelben Substanzen verhalten sich vollkommen so wie die gelben Körper, welche man aus den festen Destillationsproducten des Steinkohlentheers erhält, und diese verdanken daher ihre gelbe Farbe einer grösseren oder kleineren Beimengung von Chrysogen. Laurent's *Chrysen* ist von Chrysogen verschieden. Laurent bezeichnet die Farbe des Chrysens in reinem Zustande als schön gelb, ohne allen Stich ins Orangefarbene oder Grünliche[1], und ein solcher, von den durch Chrysogen gefärbten Kohlenwasserstoffen gänzlich verschiedener und Laurent's Chrysen wenigstens ähnlicher Körper findet sich auch in der That in den allerletzten Producten der Destillation des Steinkohlentheers.

Ausser dem oben angeführten Kohlenwassertoffe ertheilt das Chrysogen auch noch mehreren anderen, später zu beschreibenden, eine schön gelbe Farbe; dasselbe findet beim Reten und Naphtalin statt.

Durch Zusammenschmelzen von 1 Theil Chrysogen mit 1000 Theilen Reten erhält man eine hellgelbe Masse, aus welcher durch Auflösen in Alkohol hellgelbe, dem Reten übrigens ganz ähnliche Blätter erhalten werden. Die gelbe Färbung ist hier sehr bedeutend geringer als beim Anthracen. Ein Theil Chrysogen ist hinreichend um 3000 Theile Naphtalin lebhaft gelb zu färben.

Was dieses Entstehen einer theils rein gelben, theils grünlichgelben Färbung durch einen orangefarbenen Körper betrifft, so scheint Chevreul's Ansicht, es sei die Folge einer chemischen Verbindung, mit dem Verhalten des Chrysogens zum Naphtalin nicht im Einklange zu stehen.

Der Schmelzpunct des Chrysogens scheint einer annähernden Bestimmung zufolge zwischen 280 und 290° C. zu liegen. Bei dieser

1) Ann. de Ch. et de Phys. 66, 138.

Temperatur schwärzt es sich bereits, während ein Theil davon sich verflüchtigt, und wenn man es noch weiter erhitzt, zersetzt es sich theilweise und lässt einen kohligen Rückstand. Ein Theil des sich dabei Verflüchtigenden hat eine gelbgrüne Farbe und besitzt nicht mehr alle Eigenschaften des Chrysogens, sondern vielmehr die eines durch dasselbe gefärbten andern Kohlenwasserstoffes. Erhitzt man das Chrysogen in einem Glasrohre vorsichtig in einem Luftbade, während man einen Luftstrom darüber leitet, so kann man es wenigstens grossentheils unverändert sublimiren, und so erhalten bildet es ein lockeres Haufwerk höchst feiner, unregelmässiger Blättchen.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Chrysogen scheinbar ohne Veränderung mit grasgrüner Farbe auf, und beim langsamen Anziehen von Wasser scheiden sich aus dieser Lösung sehr feine Flocken aus, welche unter dem Mikroskope eine rothe Farbe zeigen; sammelt man diese auf einem Filter und löst sie nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen in kochendem Benzol, so scheidet sich aus der filtrirten Lösung beim Erkalten unverändertes Chrysogen wieder aus, während auf dem Filter ein schwarzer, unlöslicher Rückstand bleibt.

Von höchst concentrirter Salpetersäure wird das Chrysogen energisch angeriffen. Auf einer Glasplatte damit zusammengebracht, verwandelt es sich sehr schnell in eine ölartige Flüssigkeit, diese aber erstarrt bald zu einer krystallinischen Masse, und auch in der sie umgebenden Säure bilden sich nadelförmige Krystalle. Wenn man Chrysogen mit etwas krystallisirender Essigsäure übergiesst, und nun einen Tropfen höchst concentrirter Salpetersäure zusetzt, so löst sich alles zu einer gelblichen Flüssigkeit auf, welche beim Verdampfen einen krystallinischen Rückstand lässt. Die Anwendung der Essigsäure hat dem Verf. beim Nitriren der Kohlenwassertoffe sehr wesentliche Dienste geleistet, auf welche er in der Folge ausführlicher zurückkommen wird.

Die Lösungen des Chrysogens werden durch das directe Sonnenlicht rasch gebleicht. Am auffallendsten kann man dies beobachten, wenn man durch Chrysogen gelb gefärbte Präparate von der Bearbeitung des rohen Paranaphtalins in Steinkohlenöl heiss auflöst, und diese heisse Lösung an die Sonne stellt. Je nach der Intensität des Lichtes und der Menge der Flüssigkeit verschwindet dann die gelbe Farbe der letzteren mehr oder weniger schnell, aber so vollkommen, dass dadurch ein vortreffliches Mittel gegeben ist, dem Körper $C_{28}H_{10}$ die ihm sonst hartnäckig anhängende gelbe Farbe vollständig zu benehmen. Setzt man eine Lösung von reinem Chrysogen in Steinkohlenöl dem directen Sonnenlichte aus, so entfärbt sie sich ebenfalls und löst man in dieser entfärbten Lösung mehrmals von neuem Chrysogen auf, so setzt sich allmählich ein in sehr kleinen, zusammengruppirten Nadeln krystallisirtes farbloses Umwandlungsproduct des Chrysogens daraus ab. Beim Schmelzen nimmt dieses wieder eine orangegelbe Farbe an. Bei dem Körper $C_{28}H_{10}$ und einem andern ihm nahestehenden Kohlenwasserstoffe ist ebenfalls einer Einwirkung

des directen Sonnenlichtes zu erwähnen, wodurch neue Körper sich bilden, welche beim Schmelzen wieder in die Substanzen zurückgeführt werden, aus denen sie entstanden sind. Der Umstand nun, dass ein durch die Einwirkung des Sonnenlichtes aus durch Chrysogen gelbgefärbtem $C_{28}H_{10}$ erhaltener Körper beim Schmelzen wieder ein gelbes Product gab, lässt vermuthen, dass auch das Chrysogen ein Umsetzungsproduct liefert, welches sich beim Schmelzen zu Chrysogen regenerirt.

Nachträglich bemerkt der Verf., dass er so glücklich war, unter den Producten der Einwirkung der Salpetersäure auf den Körper $C_{28}H_{10}$ einen neutralen Körper zu entdecken, welcher mit dem Chrysogen eine characteristische Verbindung eingeht, und durch welchen es hoffentlich gelingen wird, die Formel dieses interessanten Kohlenwasserstoffs auszumitteln. Die Verbindung dieses Körpers mit dem Chrysogen krystallisirt in feinen, olivenfarbigen, etwas goldglänzenden Nadeln und bildet sich schon bei der gewöhnlichen Temperatur, wenn man Chrysogen in eine Lösung des neuen Körpers in Benzol einträgt. Aber nicht nur mit dem Chrysogen, sondern auch mit anderen festen Kohlenwasserstoffen giebt dieser Körper Verbindungen, welche sämmtlich gefärbt sind, und von denen vorläufig nur eine prachtvoll violette mit dem Körper $C_{28}H_{10}$ und eine orangefarbene mit Reten zu erwähnen sind.

---

## Aus dem Laboratorium für organische Chemie des Gewerbe-Institutes in Berlin.

**I. Ueber die Palmitolsäure**[1]. Von Hermann Schröder. — Durch die Versuche von Overbeck wurde ich darauf geführt zu untersuchen, ob aus der Hypogäsäure sich ebenfalls eine neue Säure von der Formel $C_nH_{2n-4}O_2$ darstellen liesse. Ich schlug denselben Weg ein, welchen Overbeck bei der Darstellung seiner Stearolsäure verfolgt hatte.

Wenn man zu Hypogäsäure tropfenweise Brom hinzufügt, so geht unter geringer Erwärmung die Verbindung vor sich; die Masse wird dickflüssig und man kann genau den Zeitpunct beobachten, wo die Einwirkung beendet ist. Es werden 2 Brom aufgenommen. Die Säure wurde durch Kalilauge verseift, die Seife in möglichst wenig Alkohol gelöst und aus der mit Wasser verdünnten Lösung die Säure durch Salzäure ausgeschieden. Die so erhaltene Säure ist ein dunkelbraunes, dickflüssiges Oel von der Zusammensetzung $C_{16}H_{30}Br_2O_2$, welches schwerer als Wasser und in Alkohol und Aether leicht löslich ist. Behandelt man dieses Bromid der Hypogäsäure mit alkoholischer Kalilauge, so scheidet sich schon in der Kälte Bromkalium ab und es bleibt das Kalisalz der Monobromhypogäsäure. Letztere ist eine feste

---

1) $\Theta = 12$; $\Theta = 16$.

etwas gelblich gefärbte, in Alkohol und Aether lösliche Masse von der Formel $C_{16}H_{29}BrO_2$. Schmilzt man das Bromür der Hypogäsäure mit alkoholischer Kalilauge in ein Glasrohr ein und erhitzt mehrere Tage lang auf 160—170°, bis die anfangs braune Flüssigkeit fast farblos geworden ist, so erhält man unter Abscheidung von Bromkalium das Kalisalz einer neuen Säure, die zwei Atome Wasserstoff weniger enthält, als die Hypogäsäure. Nach dem Zersetzen durch Salzsäure scheidet sich dieselbe auf der Oberfläche als gelblich gefärbte Masse aus. In absolutem Alkohol gelöst liefert dieselbe beim Stehen weisse concentrisch gruppirte nadelförmige Krystalle von der Zusammensetzung $C_{16}H_{28}O_2$. Die Säure, für welche ich den Namen Palmitolsäure vorschlage, ist luftbeständig, in Alkohol und Aether leicht löslich, schmilzt bei 44,5° und erstarrt bei 42°.

Ich behalte mir die weitere Untersuchung dieser Säure vor.

**II. Ueber die Derivate der Bromerucasäure.** Von Otto Haussknecht. — Analog der im hiesigen Laboratorium von Overbeck aus der Oelsäure dargestellten wasserstoffärmeren Säure, der Stearolsäure $C_{18}H_{32}O_2$ [1]), habe ich aus der Bromerucasäure die *Behenolsäure* $C_{22}H_{40}O_2$ erhalten, die sich ebenfalls um 2 Wasserstoff von der Erucasäure unterscheidet. Ausserdem ist es mir gelungen, sowohl aus der Bromerucasäure als auch aus der Behenolsäure eine Zahl theils bromhaltiger, theils bromfreier Verbindungen abzuleiten, welche sich völlig analog den von Overbeck aus der Oelsäure und aus der Stearolsäure dargestellten verhalten. Ueber diese werde ich nach dem Erscheinen der Overbeck'schen Abhandlung nähere Mittheilungen machen. Im Uebrigen behalte ich mir die weitere Untersuchung dieser Säuren vor.

---

## Ueber das Corydalin.

Von Herm. Wicke.

(Göttinger Nachrichten 1866, 1.)

Das Corydalin ist 1826 von Wackenroder (Kastner, Arch. f. d. Naturlehre 7) in den Wurzelknollen von Bulbocapn. cavus Bernh. (Corydalis tuberos. DC.) entdeckt. Dann haben Peschier (pharm. Centr.-Bl. 1830, 401), Winkler (pharm. Centr.-Bl. 1832, 301), Döbereiner (Arch. d. Pharm. 13), Quickold und Ludwig (Arch. d. Pharm. 2. Rh. 49), Müller (Vierteljahrschr. f. pr. Pharm. 8) und Leube (Vierteljahrschr. 9) sich sehr widersprechende Angaben über das Corydalin veröffentlicht, deshalb der Verf. die Untersuchung desselben wieder aufgenommen hat.

1) Overbeck, diese Zeitschr. N. F. 1, 510.

Die zerkleinerten Rad. aristol. cavae des Handels wurden für die Darstellung des Corydalin mit etwa der 6fachen Menge Wasser von 50° C., welches mit Schwefelsäure schwach angesäuert war, wiederholt ausgezogen. Die abgegossenen und abgepressten Auszüge wurden mit Bleiessig gereinigt, das überschüssige Blei durch Schwefelsäure entfernt und die stark saure Flüssigkeit mit einer Lösung von metawolframsaurem oder phosphorwolframsaurem Natron gefällt. Der gelbweisse flockige Niederschlag wird gesammelt, einige Male gewaschen, gepresst, mit geschlämmter Kreide zerlegt und die breiige Masse auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Die trockne Masse wird mit siedendem Alkohol erschöpft und die Auszüge werden so weit abdestillirt, dass der Rückstand eine dickflüssige Beschaffenheit hat. Hieraus krystallisirt sehr bald das Corydalin in sternförmig vereinigten, gefärbten Prismen heraus. Wenn die Mutterlauge bei weiterem Abdestilliren des Alkohols keine Krystalle mehr giebt, wird sie stark eingedampft, in essigsäurehaltigem Wasser aufgenommen, die Lösung mit Bleiessig gereinigt, aus ihr das überschüssige Blei mittelst Schwefelwasserstoff entfernt, mit Soda gefällt und der Niederschlag in Alkohol gelöst. Nach Abdestilliren des Alkohols werden hieraus nochmals Krystalle erhalten.

Man kann auch die Wurzel mit siedendem Alkohol erschöpfen, die Auszüge abdestilliren und die rückständige Masse in essigsäurehaltigem Wasser aufnehmen, welche Lösung man dann weiter wie die wässrigen Auszüge der Wurzel behandelt.

Zur weiteren Reinigung sammelt man die jedesmals erhaltenen Krystalle, wäscht mit wenig ätherhaltigem Alkohol nach, presst die anhängende Lauge zwischen Fliesspapier ab, löst in Aether-Alkohol und lässt krystallisiren. 2- oder 3maliges Umkrystalliriren pflegt reines Corydalin in kurzen Prismen oder aus verdünnten Lösungen in Nadeln zu geben. Mit Harz noch verunreinigt wird das Corydalin in Alkohol leichter löslich. Es ist wasserfrei, schmilzt bei 130° zu einer rothen harzartigen Masse, die krystallinisch erstarrt, und beginnt bei 180° sich zu zersetzen. Starke Salpetersäure löst es mit gelber Farbe und lässt ein Harz zurück. Seine Zusammensetzung ist: $C_{18}H_{19}NO_4$

$C_{18}H_{19}NO_4.C_2H_5J$. Entsteht durch Lösung des Corydalins in Jodäthyl und Erhitzen auf 100°. Es bildet röthlichgelbe, in Wasser und Alkohol lösliche, sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen zersetzende Krystalle.

Das Aethylcorydalin konnte nicht ganz rein erhalten werden; seine Lösung in Wasser reagirt alkalisch und giebt mit Jodäthyl wieder Aethyl-Corydalin-Jodür, daher der Verf. meint, das Corydalin sei eine tertiäre Aminbase.

$C_{18}H_{19}NO_4.C_2H_5Cl.PtCl_2$ entsteht aus dem $C_{18}H_{19}NO_4.C_2H_5J$, wenn dies erst mit frisch gefälltem Silberoxyd zerlegt, dann an Salzsäure gebunden und mit Platinchlorid als schmutziggelber Niederschlag gefällt wird.

$C_{18}H_{19}NO_4.HO.Cl + 5H_2O$ entsteht in seidenglänzenden langen

Nadeln. Beim Schütteln einer Corydalinlösung in Schwefelkohlenstoff mit wenig salzsaurem Wasser. Neben Schwefelsäure verliert das Salz vollständig sein Krystallwasser.

$C_{18}H_{19}NO_4.HCl$ bildet sich in feinen Nadeln beim Lösen von Corydalin in erwärmter verdünnter Salzsäure.

$C_{18}H_{19}NO_4.SO_4H_2$ bildet nadelförmige Prismen, es färbt sich bei 100° gelb und schmilzt bei 180° unter Zersetzung. Das essigsaure Salz bildet Nadeln, das oxalsaure Prismen. Alle diese Salze werden in der Art der salzsauren dargestellt.

$C_{18}H_{19}NO_4.HCl.PtCl_2$ aus dem salzsauren Salz mit Platinchlorid dargestellt, bildet einen gelben Niederschlag, der in viel Wasser löslich ist.

---

## Ueber die borsauren Aether.

Von H. Schiff u. E. Bechi.

(Compt. rend. 62, 397.)

In einer früheren Abhandlung (d. Zeitschr. N. F. 1, 720) haben die Verf. nachgewiesen, dass beim Erhitzen der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ mit Borsäure-Anhydrid sich die dreibasischen Aether $B(C_nH_{2n+1})_3O_3$ bilden. Die höheren Glieder dieser Alkoholreihe verhalten sich aber abweichend. Erhitzt man nämlich Borsäure-Anhydrid mit *Cetylalkohol,* so bildet sich *einbasisch-borsaurer Cetyläther* $B(C_{16}H_{33})O_2$. Durch wasserfreien Aether wird diese Verbindung vom überschüssigen Borsäure-Anhydrid getrennt. Der Körper schmilzt bei 58° und erstarrt zu einer weissen, krystallinischen Masse. Er ist ziemlich luftbeständig und wird durch kaltes Wasser nur langsam zersetzt. — Eine andere Verbindung mit Borsäure scheint der Cetylalkohol nicht zu bilden.

*Glycerin* bildet mit Borsäure-Anhydrid auch nur einen Aether: $B(C_3H_5)O_3$. Diese Verbindung stellt eine glasige, gelbe Masse dar, welche sehr hygroskopisch ist und durch warmes Wasser leicht zersetzt wird. Alkohol wirkt selbst bei 100° nicht darauf ein.

Die beiden obigen Aether können leicht rein erhalten werden, da nur je eine Verbindung entsteht. Auf grössere Schwierigkeiten stösst man bei der Einwirkung des *Phenols* auf Borsäure-Anhydrid. Hier entsteht zunächst *borsaures Phenyl* $B(C_6H_5)O_2$, welches aber nicht rein erhalten wird. In höherer Temperatur verbindet sich dieser Aether mit Borsäure-Anhydrid, scheidet sogar aus Borsäure-Hydrat Wasser ab, und bildet *dreifach-borsaures Phenyl* $B_3(C_6H_5)O_5$. Letzteres ist eine geruchlose, gelbe, glasige Masse, die ziemlich luftbeständig ist. Kocht man diesen Aether längere Zeit mit Alkohol, so zerfällt er in *borsaures Phenyl* und *dreibasischen Borsäure-Aether:*

$B_3(C_6H_5)O_5 + 3C_2H_6O = B(C_6H_5)O_2 + B(C_2H_5)_3O_3 + BH_3O_3$. Durch Destillation wird aus dem Gemenge der borsaure Aethyläther entfernt, im Rückstand bleibt *borsaures Phenyl*, welches nicht destillirt und sogar auf 250° ohne bemerkenswerthe Zersetzung erhitzt werden kann. Es ist bei 0° fest, bei 30° zähe und hat einen schwachen Geruch nach Phenol. Ueber 300° erhitzt, zerfällt es in dreifach borsaures Phenyl und diborsaures Tetraphenyl: $5B(C_6H_5)O_2 = B_3(C_6H_5)O_5 + B_2(C_6H_5)_4O_5$. Gleichzeitig bildet sich eine kleine Menge von zwischen 250 und 300° siedendem *Phenyläther* $(C_6H_5)_2O$. — Das *diborsaure Tetraphenyl* ist eine schwere, goldgelbe Flüssigkeit von 1,13 spec. Gew. Es siedet unter geringer Zersetzung über 360°.

Dass Cetylalkohol, Phenol und Glycerin nur einbasische Aether erzeugen, liegt wohl an der hohen Temperatur, bei welcher die Verbindung erfolgt. Bei dieser Temperatur kann kein Hydrat $BH_3O_3$, wohl aber das Hydrat $BHO_2$ bestehen, und wegen der Bildung dieses Hydrates wird nur ein Molecül des Alkohols zersetzt. — Es verdient bemerkt zu werden, dass die obigen 3-Alkohole unter directem Austritt von freiem Wasser Borsäure-Aether bilden, während bei Holzgeist, Weingeist oder Fuselöl das abgeschiedene Wasser, stets Borsäure-Hydrat bildelt.

---

# Ueber einige Substitutionsproducte des Phenylalkohols.

Von Dr. W. Körner.

(Ann. Ch. Pharm. 137, 197.)

I. *Bromsubstitutionsproducte.* 1. *Monobromphenylsäure* $C_6H_5BrO$. Diese bereits von Cahours durch Destillation der Bromsalicylsäure dargestellte Verbindung entsteht, wenn man 160 Gewichtsth. Brom durch einen Luftstrom zum Verdampfen bringt und die mit Bromdampf gesättigte Luft in 94 Th. kalt gehaltener Phenylsäure leitet. Lässt man die entweichende Bromwasserstoffsäure von Wasser absorbirt werden, so setzen sich aus diesem nach längerer Zeit Flocken und Fäden von Tribromphenylsäure ab. Die im Kolben zurückbleibende, noch unreine Monobromphenylsäure wird in verdünnter Natronlauge gelöst, mit stark verdünnter Salpetersäure wieder ausgefällt, mit Wasser gut ausgewaschen und im luftverdünnten Raum destillirt. Zur Darstellung des Vacuums ersetzt der Verf. in einem gewöhnlichen Destillirapparat zuerst die Luft durch Kohlensäure und lässt diese dann durch Kalilauge absorbirt werden. — Die Monobromphenylsäure ist eine farblose, ölige Flüssigkeit von 1,6606 spec. Gewicht bei 30°, sie siedet unter 22 Mm. Druck bei 132°, unter 9 Mm. bei

118° und erstarrt nicht bei — 18°. Sie riecht unangenehm penetrant, ist in Wasser nicht, in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff in jedem Verhältniss löslich und erzeugt auf der Haut eine weisse Blase. Mit Alkalien verbindet sie sich zu sehr leicht löslichen Salzen. Wird sie mit der äquivalenten Menge Natronhydrat und überschüssigem Jodäthyl auf 100—120 erhitzt, so geht sie in den *Methyläther*[1]) über, welcher ein farbloses, dünnflüssiges, ätherartig riechendes und brennend gewürzhaft schmeckendes, bei 223° (corr.) unzersetzt siedendes Liquidum ist. Beim Erhitzen der Monobromphenylsäure mit weingeistiger Kalilauge auf 160—180° entsteht rosolsaures Kali, ist aber das Kalhydrat in bedeutendem Ueberschuss vorhanden, so wird Phenylsäure regenerirt. Trägt man Monobromphenylsäure in ein kalt gehaltenes Gemisch von Salpeter und Schwefelsäure ein, lässt 5 Minuten einwirken und schüttet in Wasser, so erhält man neben Brompikrin eine harzige Masse, die beim Uebergiessen mit Kalilauge in ein rothes Salz, *brombinitrophenylsaures Kalium* $\text{Є}_6H_2Br(N\Theta_2)_2K\Theta$ verwandelt wird. Dieses lässt sich durch Waschen mit kaltem Wasser, Auskochen mit Alkohol und wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser reinigen. Man erhält es dann in prachtvoll grün metallisch glänzenden, dem Murexid sehr ähnlichen langen Nadeln, die in kaltem Wasser und in Alkohol sehr wenig, in kochendem Wasser leichter löslich sind und beim Erhitzen verpuffen. Aus der heissen wässrigen Lösung dieses Salzes scheiden sich auf Zusatz von Salzsäure beim Erkalten goldgelbe lange Nadeln von *Brombiniphenylsäure* ab. Die Säure schmilzt bei 78°, verflüchtigt sich bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt, färbt die Haut erst roth, dann gelb und wird an der Luft selbst roth. In kaltem Wasser ist sie sehr wenig, in siedendem ziemlich löslich. Der Verf. lässt es unentschieden, ob diese Säure mit der Binitrobromphenylsäure, welche Laurent aus Binitrophenylsäure mit Brom erhielt, identisch oder nur isomerisch ist.

2. *Bibromphenylsäure* $\text{Є}_6H_4Br_2\Theta$. Ihre Darstellung geschieht in derselben Weise wie die der Monobromphenylsäure. Sie bildet eine blendend atlasglänzende Krystallmasse, die bei 40° schmilzt und sich schon bei gewöhnlicher Temperatur umsublimirt. Sie riecht schwach, aber äusserst unangenehm. Unter gewöhnlichem Druck ist sie grösstentheils im luftverdünnten Raum völlig unzersetzt flüchtig. Unter 11 Mm. Druck siedet sie bei 154°. In Wasser ist sie so gut wie unlöslich, in Aether, Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff dagegen sehr leicht löslich. Ihr *Kalisalz* krystallisirt in sehr zerfliesslichen Warzen. Der *Methyläther*, durch Erhitzen der Säure mit Natronhydrat und Jodmethyl auf 100—120° erhalten, krystallisirt aus Alkohol in perlglänzenden Schuppen, die bei 59° schmelzen und bei 272° sieden. Durch Schmelzen, theilweises Erstarrenlassen und Abgiessen des Flüssigen erhält man grosse, sehr stark glänzende rhombische

1) Es ist aus dem Original nicht ersichtlich, ob es hier statt „Jod*äthyl*" Jod*methyl* oder statt „*Methyl*äther" *Aethyl*äther heissen muss. F.

Tafeln. Dieser Körper ist identisch mit Cahours' *Bibromanisol.* Salpetersäure verwandelt die Bibromphenylsäure leicht in Pikrinsäure, ein kalt gehaltenes Gemenge von Salpeter und Schwefelsäure führt sie unter gleichzeitiger Bildung von Brompikrin in *Bibromnitrophenylsäure* über, deren *Kalisalz* $C_6H_2Br_2(NO_2)KO$ in prachtvollen scharlachrothen Nadeln mit goldgelbem Metallglanz krystallisirt, in kaltem Wasser sehr schwer, in kochendem leichter und noch leichter in Weingeist löslich ist. Aus der heissen wässrigen Lösung dieses Salzes scheidet Salzsäure die Bibromnitrophenylsäure als blassgelbes, in Wasser schwer lösliches Pulver ab. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man sie in grossen Prismen, die bei 119° schmelzen, bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt destilliren und auch mit den Wasserdämpfen flüchtig sind. Das *bibromnitrophenylsaure Baryum* ist ein orangerother Niederschlag, der, wenn aus sehr verdünnten heissen Lösungen dargestellt, aus kleinen Nadeln besteht; das *Silbersalz* ist ein braunrother, dem chromsauren Silber ähnlicher Niederschlag. Der *Methyläther* entsteht beim Auflösen des Bibromphenylsäuremethyläthers in kalter, rother, rauchender Salpetersäure und Ausfällen mit Wasser. Er krystallisirt aus Alkohol in langen, farblosen, fast diamantglänzenden Nadeln, ist sehr beständig und wird erst durch langes Sieden mit alkoholischem Kali verseift.

3. *Tribromphenylsäure* $C_6H_3Br_3O$. Diese schon von Laurent dargestellte Verbindung erhält man am leichtesten durch Eintropfen von Brom in anfangs abgekühlte, später gelinde erwärmte Phenylsäure. Die beim Erkalten erstarrende Masse wird aus siedendem Weingeist umkrystallisirt, darauf ausgepresst, von Neuem in viel heissem Weingeist gelöst und dieser Lösung so viel Wasser zugesetzt, dass noch keine Fällung entsteht. Beim Erkalten scheidet sich die Säure in haarfeinen, sehr langen, weissen, seidenglänzenden Nadeln aus, die bei 95° schmelzen, leicht sublimiren, in Wasser kaum, in Alkohol leicht löslich sind und mit Basen Salze bilden, die zum Theil gut krystallisiren.

4. *Tetrabromphenylsäure* $C_6H_2Br_4O$ entsteht beim Erhitzen von reiner Tribromphenylsäure mit einem Mol. Brom auf 170—180°. Sie ist schwer rein darzustellen. Das Product der Einwirkung wird mit Wasser gewaschen und so lange aus Weingeist unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, bis es farblos erscheint. Beim Umkrystallisiren müssen die ersten und letzten Portionen beseitigt und schliesslich der Theil von mittlerer Löslichkeit der Sublimation unterworfen werden. Sie krystallisirt aus Alkohol, worin sie sehr löslich ist, in concentrisch gruppirten Nadeln, die bei 120° schmelzen und bei dieser Temperatur sublimiren.

5. *Pentabromphenylsäure* $C_6HBr_5O$ wird durch Erhitzen der vorigen Verbindung oder der Tribromphenylsäure mit überschüssigem Brom auf 210—220° erhalten und durch Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff gereinigt. Sie ist nicht sehr schwer aber sehr träge löslich in Schwefelkohlenstoff und Alkohol und krystallisirt in grossen

diamantglänzenden Nadeln, die bei 225° schmelzen und bei vorsichtigem Erhitzen sublimiren. Mit Basen giebt sie schwer lösliche Salze. Beim Erwärmen mit starker Salpetersäure löst sich die Säure unter starker Reaction grösstentheils auf. Es bildet sich indess kein Substitutionsproduct derselben, sondern goldglänzende Schuppen von Bromanil $\mathrm{C_6Br_4O_2}$ neben Brompikrin.

II. *Jodsubstitutionsproducte.* 1. *Monojodphenylsäure* $\mathrm{C_6H_5JO}$ entsteht, wenn man Jod und Jodsäure in dem durch die Gleichung

$$5\mathrm{C_6H_6O} + 2\mathrm{J_2} + \mathrm{HJO_3} = 5\mathrm{C_6H_5JO} + 3\mathrm{H_2O}$$

angegebenen Verhältniss bei Gegenwart von überschüssigem Alkali in verdünnter Lösung auf Phenylsäure einwirken lässt. Man löst zuerst Jod und Jodsäure in verdünnter Kalilauge auf, fügt die Phenylsäure hinzu und säuert nach und nach mit verdünnter Salzsäure an. Das dadurch abgeschiedene Oel, welches noch Trijodphenylsäure enthält, wird zuerst mit Wasser gewaschen und dann wiederholt mit Wasser, dem etwas Weingeist zugesetzt ist, ausgekocht, wodurch die Trijodphenylsäure gelöst wird. Das zurückbleibende Oel wird von Neuem in verdünntem Kali gelöst und mit Salzsäure abgeschieden. Es fällt dann fast farblos aus. Es erstarrt bei Winterkälte, riecht stark und äusserst unangenehm, verbindet sich mit Alkalien zu Salzen, die in concentrirter Alkalilösung unlöslich sind und durch Kohlensäure zersetzt werden, wird durch Salpetersäure unter Jodabscheidung zersetzt und liefert mit Salpeter und Schwefelsäure neben freiem Jod ein krystallisirbares Nitroproduct.

2. *Trijodphenylsäure* $\mathrm{C_6H_3J_3O}$ erhält man genau auf dieselbe Weise wie die Monojodphenylsäure, nur müssen selbstverständlich die Quantitäten der Materialien geändert werden. Sie scheidet sich beim Ansäuern als grauweisse flockige Masse ab und kann durch Umkrystallisiren aus 50procentigem Weingeist gereinigt werden. Daraus krystallisirt sie in kleinen, verfilzten, farblosen, glänzenden Nadeln, zuweilen in grossen plattgedrückten, der Benzoesäure ähnlichen Nadeln. Sie riecht schwach aber unangenehm, schmilzt bei 156° und zersetzt sich bei der Sublimation.

III. *Hydroxylsubstitutionsproducte.* Die von Lautemann bereits beobachtete Ueberführung der Jodphenylsäure in Brenzcatechin ist durchaus nicht so schwierig, wie dieser Chemiker angiebt. Trägt man Monojodphenylsäure in schmelzendes Aetzkali, dem so viel Wasser zugesetzt ist, dass die Mischung bei 165° schmilzt, so tritt fast momentan alles Jod aus und wird durch Hydroxyl ersetzt. Man giesst, sobald Salzsäure aus einer Probe keine Jodphenylsäure mehr abscheidet, das Ganze in verdünnte Salzsäure, filtrirt und schüttelt mit Aether. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb eine braun gefärbte Krystallmasse, die durch Auspressen und Umkrystallisiren leicht farblos erhalten werden kann. Diese Krystalle bestehen aus einem Gemenge von *Hydrochinon* und *Brenzcatechin.* Versetzt man die verdünnte wässrige Lösung mit Bleizucker (nicht im Ueberschuss), so fällt unlösliches Brenzcatechinblei und das Hydrochinon bleibt in Lösung. Der ausge-

waschene Niederschlag liefert nach dem Zersetzen mit Schwefelwasserstoff beim Verdunsten reines, bei 107° schmelzendes Brenzkatechin (Oxyphensäure). Aus der vom Brenzcatechinblei abfiltrirten Lösung erhält man auf dieselbe Weise beträchtliche Quantitäten von Hydrochinon, dessen Schmelzpunct bei 165° gefunden wurde.

IV. *Bromide der gebromten Phenylsäuren.* Erhitzt man Monobromphenylsäure mit Pentabromphosphor längere Zeit sehr gelinde, so verhält sich der fünffach-Bromphosphor wie dreifach-Bromphosphor und freies Brom. Letzteres wirkt substituirend und der dreifach-Bromphosphor bleibt unangegriffen:

$$€_6H_5BrO + PBr_5 = €_6H_4Br_2O + HBr + PBr_3.$$

Erhitzt man aber gleich von Anfang stärker, so erhält man neben Bromwasserstoffsäure und Phosphoroxybromid ein Gemenge verschiedener Bromsubstitutionsproducte des Benzols, die der Verf. nicht von einander trennen konnte. Aus Tribromphenylsäure entsteht bei Einwirkung von Phosphorpentabromid eine Verbindung von der Zusammensetzung des *Quadribrombenzols* $€_6H_2Br_4$, die aus Weingeist in langen, glänzenden Nadeln krystallisirt, die aber von dem direct dargestellten Quadribrombenzol verschieden zu sein scheint, da sie bei 96° schmilzt, während die aus Benzol dargestellte Verbindung einen viel höheren Schmelzpunct besitzt.

---

## Ueber einige Substitutionsproducte des Benzols.

Von August Mayer.

(Ann. Ch. Pharm. 137, 219.)

1. *Monobrombenzol* oder *Phenylbromid* $€_6H_5Br$. Die Arbeiten von Couper, Fittig und Riche haben die Identität des Monobrombenzols mit dem bei Destillation von Phenylsäure mit Bromphosphor entstehenden Phenylbromid unzweifelhaft gemacht. Einen constanten Siedepunct konnte der Verf. für das Phenylbromid nicht erhalten, doch ging der grösste Theil desselben bei 156,5° über. Mit rauchender Salpetersäure und einem Gemisch von rauchender Schwefelsäure und Salpetersäure liefert es dieselben Producte, wie das Monobrombenzol (s. Kekulé, diese Zeitschr. N. F. 2, 113).

2. *Bibrombenzol* oder *Bromid der Monobromphenylsäure* $€_6H_4Br_2$. Dreifach-Bromphosphor wurde in einer Retorte zuerst durch allmählichen Zusatz der nöthigen Menge Brom und Umrühren in Fünffach-Bromphosphor verwandelt, dann die berechnete Menge Monobromphenylsäure eingetragen und über freiem Feuer erhitzt. Es entwickelt sich zuerst Bromwasserstoff, dann geht Phosphoroxybromid über, zuletzt das eigentliche Product. Dieses wurde mit Wasser und Natronlauge gewaschen, im Wasserdampfstrome rectificirt, dann getrocknet,

destillirt und aus Alkohol umkrystallisirt. Es ist in jeder Hinsicht identisch mit dem direct dargestellten Bibrombenzol (Schmelzp. 88,5°, Siedep. 218—219°) und liefert mit rauchender Salpetersäure bei 84° schmelzendes Bibromnitrobenzol. In Betreff der secundären Reactionen bei der Einwirkung des Bromphosphors bestätigt der Verf. die Angaben von Körner (s. diese Zeitschr. N. F. 2, 148). Wenn beim Rectificiren des rohen Bibrombenzols dieses übergegangen ist, erhält man bei weiterer Destillation ein flüssiges Product, das erst nach längerer Zeit erstarrt. Dieses Product ist Tetrabrombenzol, sein Schmelzpunct liegt bei 98,5°.

3. *Tribrombenzol* oder *Bromid der Bibromphenylsäure* $€_6H_3Br_3$ wurde wie die vorige Verbindung dargestellt. Es krystallisirt aus Aether-Weingeist, worin es ziemlich leicht löslich ist, in büschelförmig vereinigten weissen Nadeln, die leicht sublimiren, in Aether und siedendem Alkohol leicht, in Benzol und Schwefelkohlenstoff sehr leicht löslich sind. Beim Destilliren geht die Masse von 266—282°, der grösste Theil bei 275° über. Das Destillat bleibt anfangs flüssig und erstarrt erst nach einigen Tagen wieder zu einer strahligen Krystallmasse, die bei 33,5° schmilzt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren stieg der Schmelzpunct allmählich bis 44°, beim Sublimiren bis 45°. Mit rauchender Salpetersäure liefert es *Mononitrotribrombenzol* $€_6H_2Br_3(N\Theta_2)$, welches aus heissem Alkohol in gelben, glänzenden, in kaltem Alkohol schwer, in heissem Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht löslichen Nadeln krystallisirt und bei 97° schmilzt. Diese Verbindung geht beim Erwärmen mit einem Gemisch von rauchender Schwefelsäure und Salpetersäure in *Binitrotribrombenzol* $€_6HBr_3(N\Theta_2)_2$ über. Gleichzeitig bildet sich etwas Brompikrin. Das *Binitrotribrombenzol* krystallisirt in gelblichen, glänzenden Schuppen, es ist schwer löslich in kaltem Weingeist, leicht löslich in heissem, in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff, es schmilzt bei 125°.

*Tetrabrombenzol* oder *Bromid der Tribromphenylsäure* $€_6H_2Br_4$ wurde aus reiner krystallisirter oder besser sublimirter Tribromphenylsäure wie die vorigen Verbindungen dargestellt. Es krystallisirt aus Weingeist in langen, glänzenden Nadeln, die in kaltem Weingeist fast unlöslich, in heissem ziemlich, in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff sehr leicht löslich sind. Es schmilzt bei 98,5° und sublimirt in zolllangen, seidenglänzenden, sehr leichten Nadeln. Da der Schmelzpunct dieser Verbindung bedeutend abweicht von dem des direct aus Benzol dargestellten Tetrabrombenzols (160° nach Riche und Bérard) und auch von dem aus Nitrobenzol mit Brom erhaltenen (137—140°, Kekulé, diese Zeitschr. N. F. 2, 113), so hält der Verf. es für unzweifelhaft, dass das Bromid der Tribromphenylsäure verschieden von dem Tetrabrombenzol aus Benzol ist. Rauchende Salpetersäure verwandelt dieses Bromid leicht in *Mononitrotetrabenzol* $€_6HBr_4(N\Theta_2)$, einen weissen, krystallinischen, in kaltem Alkohol schwer, in heissem ziemlich, in Aether leicht löslichen Körper, der zu schönen Flocken sublimirt und bei 88° schmilzt.

Der Verf. hat auch versucht, aus der Tetrabromphenylsäure ein Pentabrombenzol darzustellen, allein es ist ihm bis jetzt nicht gelungen, ein reines Product zu erhalten.

Bei der Darstellung der beschriebenen Bromide war die Ausbeute durchgehends eine ausserordentlich schlechte. Da bei der Darstellung des Monobrombenzols bei weitem der grösste Theil des angewandten Materials als Phosphorsäurephenyläther zurückbleibt, so ist es wahrscheinlich, dass bei der Gewinnung der übrigen Bromide sich ebenfalls Phosphorsäureäther bilden, die aber beim Abdestilliren der Bromide verkohlen.

---

**Ueber das Verhalten des Gypses im Wasser bei höheren Temperaturen und die Darstellung von Anhydrit auf nassem Wege.** Von F. Hoppe-Seyler. Man hat früher (Mitscherlich, Pogg. Ann. 11, 331; Manross, Ann. Ch. Pharm. 82, 348; Simler, Journ. f. pr. Ch. 76, 430) Anhydrit nur unter Anwendung starker Hitze dargestellt.

Der Verf. hat fein geriebenen Gyps oder Marienglastafeln mit Wasser nicht über 140° erhitzt, der Gyps wird dann krystallinisch und das Marienglas verwandelt sich in seideglänzende Fasern, die 6 Stunden auf 160° erhitzt unverändert blieben und die Zusammensetzung $S_2O_8Ca_2HO$ zeigten. Bei gewöhnlicher Wärme mit Wasser in Berührung geht das Salz in Gyps über. Der Verf. bemerkt, dass der schwefelsaure Kalk in Dampfkesseln, welche mit gewöhnlicher Spannung arbeiten, sich demnach als $S_2O_8Ca_2.HO$ absetzen muss, Johnston (Gmelin 5. Aufl. 3, 185) hat auch einen derartigen Kesselstein beobachtet.

Werden Marienglasplatten mit einer gesättigten Steinsalzlösung und einigen Stücken Steinsalz oder weniger zweckmässig mit einer gesättigten Chlorcalciumlösung, welche die Umsetzung nicht so schnell bewirkt, in Glasröhren eingeschlossen auf 125—130° erhitzt, so entstehen vorübergehend die seidenglänzenden Fasern und dann wird die Masse milchweiss und besteht aus mikroskopischen vierseitigen Prismen, die auf 160° erhitzt unverändert bleiben. Die Analyse zeigte, dass diese mikroskopischen Krystalle wasserfrei sind und zwar *Anhydrit*, der bei gewöhnlicher Wärme aus den gesättigten Salzlösungen wieder Wasser aufnimmt und Gyps bildet. Hiernach werden die Beziehungen der Steinsalzlager zu den sie begleitenden Anhydritmassen klar, wenn man annimmt, dass diese Ablagerungen einmal zu einer Tiefe gesunken seien, wo es 125—130° warm ist. Der Gyps muss dann in Anhydrit übergehen und doch konnten die organischen Einschlüsse erhalten bleiben. Die Stassfurter Anhydritkrystalle im Steinsalz liegen immer in Hohlräumen, die nicht die Gestalt der Anhydritkrystalle haben, es wird daher deren Entstehung in der angeführten Art aus Gyps sehr wahrscheinlich. (Pogg. Ann. 127, 161.)

---

**Ueber Triäthylphosphin-Verbindungen.** Von L. Carius. Die von Hofmann (Ann. Ch. Ph. Suppl. 1, 1) durch Erhitzen von Zink, Phosphor und Jodäthyl erhaltene Verbindung $(C_2H_5)_3PO, ZnJ$ entsteht in grösster Menge, wenn man die Materialien im Verhältniss: $P + Zn_3 + (C_2H_5J)_4$ unter Zusatz eines Tropfens Wasser anwendet, das Rohr vor dem Zuschmelzen durch Auskochen luftleer macht und sehr allmählich auf 160—170° erhitzt, bis aller Phosphor gelöst ist. Das beim Oeffnen des Rohrs entweichende Gas besteht hauptsächlich aus Aethylwasserstoff. — Jodäthyl wirkt auf gewöhnlichen oder rothen Phosphor beim Erhitzen im zugeschmol-

zenen Rohre bei 150—170° leicht ein, und wenn man absolut wasserfreie Materialien (im Verhältniss von $P_2 + (C_2H_5J)_4$) anwendet, entsteht wahrscheinlich allein die Verbindung $J_3P, JP(C_2H_5)_4$, ist dagegen Wasser zugegen, so bildet sich neben dieser Verbindung eine ähnliche des Triäthylphosphinoxyds. In allen Fällen besteht der erkaltete Röhreninhalt aus einer braunrothen, beim Erhitzen schmelzenden Krystallmasse, die sich kaum in kaltem Wasser, langsam in heissem Wasser löst unter Bildung von Jodwasserstoffsäure, phosphoriger Säure, Tetraäthylphosphoniumjodür und Triäthylphosphinoxyd, letzteres in wechselnder Menge. Kalihydrat bewirkt dieselbe Zersetung sehr leicht unter Erhitzung. In Alkohol löst sich die krystallinische Verbindung leicht, beim Erwärmen erfolgt Zersetzung nach der Gleichung

$$J_3P, JP(C_2H_5)_4 + 3\,C_2H_6\Theta = PH_3\Theta_3 + 3\,C_2H_5J + JP(C_2H_5)_4$$

und beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf 150—160° weitere Zersetzung des Tetraäthylphosphoniumjodürs nach der Gleichung

$$JP(C_2H_5)_4 + C_2H_6\Theta = JC_2H_5 + HC_2H_5 + \Theta P(C_2H_5)_3.$$

Auf diese Reactionen lässt sich eine vortreffliche Darstellungsweise des Triäthylphosphinoxyds stützen. Trockner rother Phosphor wird mit Jodäthyl in dem obigen Verhältniss in einer nur zu $^1/_4$ gefüllten Röhre auf 160° erhitzt, bis beim Erkalten Alles erstarrt. Darauf lässt man das Rohr aufblasen und zu seinem festen Inhalte durch Einsaugen 4 Mol. Alkohol treten und erhitzt nach dem Zuschmelzen abermals kurze Zeit auf 160°. Durch Destillation des Röhreninhaltes im Wasserbade wird dann Jodäthyl entfernt, darauf der Rückstand mit kohlensaurem Blei neutralisirt und Filtrat und Waschwasser erst auf dem Wasserbade, dann im luftverdünnten Raum concentrirt. Bei der Destillation erhält man, nachdem zuerst das Wasser übergegangen ist, völlig reines, krystallinisches Triäthylphosphinoxyd in reichlicher Menge. Beim Erhitzen mit Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. auf 170° bleibt dasselbe fast vollständig unverändert. (Ann. Ch. Pharm. 137, 117.)

---

**Untersuchung der Gerstenmalzkeime.** Von J. C. Lermer. Die Keime wurden mit viel Wasser destillirt. Das Destillat enthielt $H_2S$, Essigsäure, Ameisensäure und wie es scheint auch Propionsäure. Der wässrige Rückstand in der Destillirblase enthielt Gerbsäure, Gummi, Zucker, Milchsäure, *Asparagin*, vielleicht auch Citronensäure. Durch Behandeln mit Aether konnte in den Malzkeimen auch noch *Cholesterin*, etwas fettes Oel, Harz und ein grüner Farbstoff nachgewiesen werden. Ausserdem schien der Aether etwas Bernsteinsäure und Aepfelsäure aufgenommen zu haben.

(Dingl. pol. J. 179, 71.)

---

**Ueber die Einwirkung des Chlors auf Rohrzucker.** Von Dr. Friedländer in Breslau. Der Verf. leitete durch eine Lösung von Rohrzucker in 3 Theilen Wasser bei gewöhnlicher Temperatur 14 Tage lang ununterbrochen einen langsamen Chlorstrom. Anfangs war die Einwirkung unmerkbar, nach und nach steigerte sie sich; trotz dessen fand sich selbst nach so langer Einwirkung noch unzersetzter, natürlich intervertirter Zucker vor. Wurde die stark sauer reagirende, salzsäurehaltige Lösung im Wasserbade oder bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure zur Trockne verdampft, so schwärzte sie sich nach einiger Zeit; bei weiterem Verdunsten schieden sich kohlige Massen aus, welche nach gänzlichem Vertreiben der Salzsäure noch stark sauer reagirten, aber keinerlei krystallisirte Salze gaben. Nicht besser waren die Resultate, als die Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt gesättigt und im Wasserbade abgedampft worden. Es bildete sich ein Syrup, welcher ganz der gewöhnlichen Rübenmelasse glich, unan-

genehmen Geruch hatte und ebenso, wie Melasse, mit grüner Farbe fluorescirte, aber selbst nach wochenlangem Stehen keine Krystalle absetzte. Da möglicher Weise das $BaCl_2$ die Krystallisation hinderte, wurde es durch kohlensaures Silber zersetzt und durch Behandeln des Filtrates mit Alkohol endlich eine krystallisirte Substanz, aber von so geringer Menge erhalten, dass 1 Pfd. Zucker nur 1,5 Grm. des neuen Salzes gaben.

Bei einem zweiten Versuche wurde deshalb die Salzsäure bald vorweg durch Behandeln der Lösung mit $Hg_2O$ entfernt, dann mit BaO gesättigt, die Lösung mit Alkohol bis zur beginnenden Trübung versetzt, worauf nach kurzer Zeit ein sehr gut krystallisirtes Salz sich absetzte, welches das Baryumsalz einer neuen Säure ist, deren Zusammensetzung aber noch nicht festgestellt ist. Die Säure selbst enthält kein Chlor und bildet mit allen Metallen lösliche Salze, welche sich beim Erhitzen ausserordentlich stark aufblähen. Das Ba-Salz enthält 25,33 Proc. Ba.

Daneben bilden sich eine Menge anderer Producte in sehr geringer Menge, deren Untersuchung deshalb und weil sie bis jetzt nicht krystallisirt erhalten werden konnten, eine sehr schwierige ist. So setzt sich an den Wänden des Becherglases eine sehr schön rosenroth gefärbte Substanz ab, welche sich nach langem Stehen in Flocken abscheidet und die letzten Krystallisationen rosenroth färbt u. s. w.

Der Verf. ist mit der weiteren Untersuchung beschäftigt.

(Zeitschr. Rübenzucker-Ind. 1865, 617.)

---

**Ueber die Bestimmung des Schwefels in organischen Substanzen** Von C. M Warren. Der Verf. hat früher ein Verfahren beschrieben (Zeitschr. analyt. Chem. 3, 272), um organische Substanzen im Sauerstoffstrome zu verbrennen. Er findet nun, dass sich bei organischen Schwefelverbindungen, *in einer Analyse*, der Schwefel neben Kohlenstoff und Wasserstoff bestimmen lässt. Man fängt nämlich die gebildete schweflige Säure in Bleihyperoxyd auf und bestimmt dann das gebildete schwefelsaure Blei. Um dieses auszuführen, füllt der Verf. sein a. a. O. beschriebenes Verbrennungsrohr zunächst mit Asbest, lässt dann einen Zwischenraum von 2 Zoll leer, legt hierauf einen Asbestpfropf recht fest hinein und füllt das Rohr 3—4 Zoll weit mit einer Mischung von Asbest und Bleihyperoxyd. Man legt nun wieder einen Asbestpfropf vor und vollführt die Analyse in bekannter Weise. Die Lage Bleihyperoxyd wird natürlich so weit erhitzt, dass sich kein Wasser darin condensiren kann. Nach vollendeter Verbrennung schüttet man die Lage Bleihyperoxyd in ein Becherglas aus und spült die noch im Rohr haftenden Theile dadurch ab, dass man das Verbrennungsrohr in einen mit Sodalösung gefüllten Cylinder taucht. Alles Bleihyperoxyd wird dann mit einer concentrirten Lösung von doppelt-kohlensaurem Natron übergossen und 24 Stunden lang unter häufigem Umschütteln stehen gelassen. Dann filtrirt man ab und fällt, nach dem Ansäuern, die gelöste Schwefelsäure durch Chlorbaryum. (Amer. Journ. [2] 41, 40.)

---

**Ueber die Zusammenseztung der Luftblasen von Fucus vesicul. und F. nod.** Von E. Baudrimont. Die lufthaltigen Pflanzentheile wurden unter Wasser zerdrückt und die Gase über Wasser aufgefangen. Die Gase erwiesen sich kohlensäurefrei.

| | F. ves. | F. nod. |
|---|---|---|
| O | 27,45 | 27,69 |
| N | 72,55 | 72,31 |

Lässt man die Pflanzen an der Luft liegen, so ändert sich die Zusammensetzung der eingeschlossenen Gase.

| | F. ves. (Nach 3 Tagen.) | F. ves. (Nach 18 Tagen.) | F. nod. |
|---|---|---|---|
| O | 16,61 | 15,04 | 9,1 |
| N | 83,39 | 84,96 | 90,9 |

Als die Pflanzen 14 Tage lang unter einer mit Luft gefüllten Glocke aufbewahrt wurden, war letztere fast ganz in Kohlensäure umgewandelt. Das von den Pflanzen noch eingeschlossene Gas war fast reiner Stickstoff. Es enthielt nur Spuren von Sauerstoff, aber keine Kohlensäure.

(J. pharm. [4] 2, 446.)

---

**Zusammensetzung der Kuhmilch.** Von E. Marchand. Die folgende Analyse ist das Mittel mehrerer Analysen der Kuhmilch in Caux. Ein Liter (bei 15°) enthält:

| | |
|---|---|
| Butter | 38,40 |
| Milchzucker | 51,85 |
| Casein | 18,45 |
| Albumin u. Extractivstoffe | 5,37 |
| Asche | 7,28 |
| Wasser | 910,55 |
| | 1031,90 |

Zusammensetzung der Asche.

| | |
|---|---|
| KCl | 0,994 |
| NaCl | 0,458 |
| Phosphors. Kali | 0,073 |
| „ Kalk | 3,458 |
| „ Magnesia | 0,657 |
| „ Eisen | 0,248 |
| $KO.SO^3$ | 0,703 |
| Kiesels. Kali | 0,018 |
| $NaO.CO_2$ | 0,671 |
| | 7,280 |

(J. pharm. [4] 3, 38.)

---

**Ueber die Abscheidung des Anemonin.** Von Dobraschinsky. Das über Anemone pratensis destillirte Wasser wird einige Stunden lang mit $^1/_{10}$ seines Volumens Chloroform behandelt. Die Chloroformlösung wird dann abgehoben und destillirt. Den Rückstand löst man in starkem Alkohol. Beim Erkalten scheiden sich schöne Krystalle von Anemonin aus.

(J. pharm. [4] 3, 49.)

---

**Nachweisung der Gallenfarbstoffe im Harn.** Von Cunisset. 40—50 Grm. Harn werden in einem Reagenzglase mit 5—6 Gr. *Chloroform* durchgeschüttelt. Der Harn färbt sich dadurch augenblicklich schön gelb und das Chloroform nimmt ebenfalls eine gelbe Farbe an, welche sich von derjenigen der übrigen Flüssigkeit scharf unterscheidet. (J. pharm. [4] 3, 50.)

---

**Darstellung des Schwefelwasserstoffs.** Von H. Reinsch. Der Verf. benutzt zu diesem Zweck *Schwefelcalcium*, welches sich sehr wohlfeil bereiten lässt, wenn man 1 Theil gemahlenen (nicht gebrannten) Gyps mit $^1/_4$ Theil gebrannten Gyps und $^1/_3$ Theil Steinkohlenpulver mengt und mit Wasser zum steifen Brei anrührt. Man formt daraus 4" lange, 2" breite und $1^1/_2$" dicke Stücke, die man mit Steinkohlenpulver bestreut und trocknet. Sie werden dann in einem Windofen zwischen Coaks geschichtet und 2 Stunden lang stark geglüht. Man zerschlägt das gebildete Schwefelcalcium in nussgrosse Stücke und füllt es sofort in gut schliessende Gefässe ein. Zur

Anwendung wird das CaS mit Wasser übergossen und in kleinen Portionen mit HCl versetzt. Der Schwefelwasserstoff entwickelt sich gleichmässig und sehr rein. (N. Jahrb. Pharm. 25, 27.)

---

**Ueber Magnesia-Tiegel.** Von H. Caron. Der Verf. empfiehlt zu verschiedenen Schmelzversuchen Tiegel aus *Magnesia* zu bereiten, welche sich leicht bereiten lassen. Sie sind unschmelzbar und haben vor den Kalktiegeln den grossen Vorzug, dass sie weit haltbarer sind. Der Verf. hat Magnesia-Tiegel, die bereits 3 Jahre lang der Atmosphäre und der Feuchtigkeit ausgesetzt waren und sich noch verwenden lassen. Magnesia und Kalk sind um so geeigneter zur Darstellung von Tiegeln (und Ziegeln), als diese Erden mit Eisenoxyd keine schmelzbare Verbindungen bilden, wie die Kieselerde. (Compt. rend. 62, 298.)

---

**Empfindlichkeit der Arsenproben.** Von J. Franck. Der Verf. hat die verschiedenen Erkennungsmittel für Arsen auf die Grenze ihrer Empfindlichkeit geprüft und gelangt zum Schluss, dass das Verfahren von Marsh immer noch das genaueste ist. Es konnte danach $^1/_{3000}$ Millim. $AsO_3$ in 150 millionfacher Verdünnung erkannt werden. Das Fresenius-Babo'sche Verfahren gestattete die Erkennung von 0,002 Mill. $AsS_3$, das Verfahren von Reinsch 0,01 Millgrm. $AsO^3$ in 500,000facher Verdünnung und das Rieckher'sche (mit ammoniakalischer Silberlösung) 0,002 Mill. $AsO_3$ in 3millionfacher Verdünnung. (N. Jahrb. Pharm. 25, 1.)

---

**Reinigung des Chili-Salpeters.** Von M. Lyte. Das rohe Salz wird zunächst 1—2 Mal aus Wasser umkrystallisirt. Dann bereitet man eine siedendheiss gesättigte Lösung desselben und versetzt sie mit $^1/_{10}$ käuflicher roher Salpetersäure von 1,35 spec. Gew. Man rührt die Flüssigkeit bis zum Erkalten um und wäscht die Mutterlauge durch 10procentige Salpetersäure weg. Die anhängende Salpetersäure wird durch Trocknen entfernt. In gleicher Weise lassen sich salpetersaures Kali, salpetersaurer Baryt und andere Nitrate leicht reinigen. (Chem. News. 13, 64.)

---

**Ueber Calcium-Oxysulfuret.** Von P. W. Hofmann. Um den Prozess der Sodabereitung genauer kennen zu lernen, hat der Verf. einige vergleichende Versuche angestellt mit dem rohen Sodakuchen und künstlich bereitetem Calciumoxysulfuret, dargestellt: 1. durch Mengen von 2CaS mit 1CaO; 2. durch Glühen von 2CaS und 1CaO; 3. durch Glühen von $2CaO.SO_3$ mit 2CaO und 8C. — Aus seinen Versuchen schliesst der Verf.: 1. durch blosses Mischen von CaS und CaO entsteht kein Oxysulfuret, sondern nur durch starkes Glühen des Gemenges. 2. Das *Calciumoxysulfuret* hat die Zusammensetzung 2CaS.CaO, denn ein Zusatz von mehr CaO wirkt ganz wie freier Aetzkalk. 3. In der rohen Sodaschmelze ist das 2CaS.CaO fertig enthalten, denn sie enthält freien Aetzkalk im Verhältniss 2CaS.CaO.

Nimmt man bei der Sodabereitung weniger Kalk als gewöhnlich angewandt wird, so erhält man eine an *Schwefelnatrium* sehr reiche Soda.

Der Verf. hat seine Lösungen der Oxysulfurete mit MnCl behandelt. Das dabei erhaltene MnS war sehr wenig luftbeständig, $^2/_3$ seines Schwefels wurden bald in Freiheit gesetzt, es entstand gleichzeitig $MnO.SO_3$ und $Mn_3O_4$.
(Compt. rend. 62, 291.)

---

**Ueber den Prozess der Sodabereitung nach Leblanc.** Von J. Pelouze. Die rohe Sodaschmelze enthält kein Natron. Selbst nach dem Befeuchten mit Wasser zieht Weingeist kein Aetznatron aus. Die Schmelze enthält aber freien *Aetzkalk*. Vertheilt man sie nämlich in Wasser, so hält die Lösung nach einigen Tagen Soda und Aetznatron, wäscht man aber die Sodaschmelze auf dem Filter mit Wasser, so wird weit weniger Aetznatron gebildet. Daraus erklärt sich die Thatsache, dass, je nach der Art des Auslaugens der rohen Sodaschmelze, mehr oder weniger Aetznatron gebildet wird.

Der in Wasser unlösliche Rückstand der Sodaschmelze enthält *kein Calcium-Oxysulfuret*, das Verhalten desselben beim Sieden mit Sodalösung beweist, dass er nur ein Gemenge von Kalk und Schwefelcalcium enthält. Behandelt man die Sodaschmelze mit warmem Wasser oder kocht sie anhaltend damit, so wird stets eine gleiche Menge Aetznatron gebildet. Im letzteren Fall nimmt natürlich die Menge des gebildeten NaS zu und im Rückstand ist kein freier Kalk mehr, sondern nur CaS und $CaO.CO_2$. — Beim gewöhnlichen Auslaugen der Schmelze bleiben in dem Rückstand 3—4% Natron zurück.

Mit Rücksicht auf die Beobachtungen W. Hofmann's (d. Zeitschr. N. F. 2, 158) bemerkt der Verf. dass sich ein Calcium-Oxysulfuret beim Glühen eines Gemenges von Gyps, Aetzkalk und Kohle *nicht* bildet. Man erhält in diesem Falle nur ein Gemenge von CaS und $CaO.CO_2$. Erhitzt man das Gemenge sehr stark, so entweicht reiner HS und der Rückstand besteht aus dem Gemenge von CaS und CaO, wie in der rohen Sodaschmelze. — Auch beim Glühen eines Gemenges von CaS und CaO bildet sich kein Oxysulfuret. (Compt. rend. 62, 314.)

---

**Ueber die Bildung des Acetylens bei unvollkommenen Verbrennungen.** Von M. Berthelot. Man bringt in eine Röhre etwa 300 Cc. eines Gases wie $C_2H_4$, $C_3H_6$, $C_2H_5Cl$, $(CH_3)_2O$, $CH_4$ ... oder einige Tropfen einer sehr flüchtigen Verbindung (Aether, Benzin, $C_5H_{10}$, $C_5H_{12}$, Aceton, essigsaures Methyl) und fügt einige Cc. einer ammoniakalischen Kupferchlorürlösung hinzu. Entzündet man dann das Gas oder die Flüssigkeit und dreht die Röhre in horizontale Lage, so dass die Kupferchlorürlösung alle Wände des Rohrs umspült, so entsteht sofort ein Niederschlag von Acetylenkupfer. Mit Aether oder Amylwasserstoff kann man diese Reaction zu einem schönen Vorlesungversuche machen. Mit einem Gemenge von CO und H gelingt der Versuch nicht, ebenso wenig wenn man ein Gemenge von Kohlenstaub und H anwendet oder die Wasserstoffflamme auf ein Stück Gaskohle leitet. — Das Acetylen lässt sich auch nachweisen, wenn man über einer Flamme (von Aether, Benzol, Terpentinöl, Naphtalin, Petroleum, Oel, Stearin) eine Röhre so hoch anbringt, dass die Verbrennung nicht gestört wird und durch die Röhre, vermittelst eines Aspirators, in langsamem Strome (1—2 Liter in der Minute) die Verbrennungsproducte aufsaugt. Man leitet letztere in eine trockene Flasche von 1 Liter Inhalt und giesst nach einigen Minuten die ammoniakalische Kupferchlorürlösung hinzu. Man erhält aber einen geringeren Niederschlag wie beim ersten Versuch. — Durch einen hellleuchtenden Gasbrenner gelangt stets etwas Acetylen in die Luft[1]), vielleicht rührt daher der eigenthümliche Geruch, den man in einigen Zimmern wahrnimmt, in denen Gas gebrannt wird. Nach besonderen Versuchen des Verf.'s übt aber das Acetylen keinen schädlichen Einfluss auf den Organismus aus. — Man nimmt gewöhnlich an, dass beim Entzünden der Kohlenwasserstoffe zunächst der Wasserstoff verbrennt und der Kohlenstoff abgeschieden wird. Da aber selbst beim Brennen des Naphtalins Acetylen erzeugt wird, muss

1) Dasselbe fand de Wilde (d. Zeitschr. N. F. 1. 701). B.

man annehmen, dass zum Theil die Kohlenwasserstoffe zunächst einen Theil ihres Kohlenstoffs verlieren. (Compt. rend. 62, 95.)

---

**Vorläufige Mittheilung über das Verhalten der Crotonsäure zu Brom und zu Wasserstoff.** Von Dr. Wilhelm Körner. Uebergiesst man Crotonsäure (aus Cyanallyl dargestellt) mit einem Mol. Brom, so verschwindet die Farbe des Broms augenblicklich, die Säure erhitzt sich zum Schmelzen und erstarrt zu einer kaum gefärbten Krystallmasse. Die so erzeugte Säure, welche durch Umkrystallisiren aus alkoholfreiem Aether leicht gut krystallisirt erhalten werden kann, schmilzt bei 90° und ist in Wasser bedeutend schwerer löslich als die Crotonsäure. Sie hat die Zusammensetzung der zweifach gebromten Buttersäure und scheint identisch zu sein mit der Säure, welche Cahours aus itaconsaurem Kalium mit Brom erhielt. Durch Alkalien erhält man daraus, je nach den Bedingungen, entweder *Monobromcrotonsäure*, welche in allen Eigenschaften identisch ist mit der Säure, die Kekulé aus der Citrabibrombrenzweinsäure erhielt, oder, indem zugleich Kohlensäure austritt, ein bromhaltiges Oel, offenbar $C_3H_5Br$. Natriumamalgam wirkt selbst bei wochenlanger kalter Behandlung nicht auf die Crotonsäure ein. Die Crotonsäure verhält sich demnach völlig analog der Angelicasäure (s. Jaffé, diese Zeitschr. 1864, 720 u. N. F. 1, 695). (Ann. Ch. Pharm. 137, 233.)

---

**Ueber die Gelbfärbung des Glases durch Schwefel-Alkalien.** Von D. E. Splitgerber. Die Abhandlung von Pelouze (d. Zeitschr. N. F. 1, 447) veranlasst den Verf. frühere Versuche, zum Theil schon aus dem Jahre 1839, hervorzuheben (Pogg. Ann. 47, 166 u. 466), durch welche er nachgewiesen hat, dass die Gelbfärbung durch Schwefelmetalle bewirkt wird. Vergl. auch Pogg. Ann. 95, 472. (Compt. rend. 62, 352.)

---

**Zusammensetzung der Asche von Sargassum baccif.** Von Corenwinder. Die Asche der an der französischen Küste gesammelten Pflanzen enthielt stets *Phosphorsäure*. Ebenso die aus dem atlantischen Ocean. Letztere enthielt lufttrocken 0,8 % N und 20,373 % Asche. Die Zusammensetzung derselben war:

| NaCl | KO | NaO | MgO | CaO | $SO^3$ | $CO^2$ | $PO_5$ | $SiO^2$,Fe.., |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 41,75 | 2,68 | 9,56 | 12,40 | 12,77 | 12,51 | 4,83 | 1,03 | 2,47 = 100,00 |

(J. pharm. [4] 3, 47.)

---

**Ueber den Kohlensäuregehalt der Luft über der irischen See.** Von T. E. Thorpe. Die Bestimmungen geschahen durch Titriren mit Barytwasser und Oxalsäure. Während nach Vogel die Seeluft gar keine, nach Emmet nur wenig, nach Lewy aber zuweilen mehr Kohlensäure enthalten soll, als Landluft, fand der Verf. keinen bemerkenswerthen Unterschied im $CO_2$-Gehalt der Land- und Seeluft. Erstere enthielt im Mittel in 10,000 Volumen 4,04 Vol. $CO_2$ und letztere (im August gesammelt) 3,09 Vol. Auch zeigte die Seeluft bei Tage und bei Nacht einen gleichen Kohlensäuregehalt. Lewy fand in der Luft über dem atlantischen Ocean bei Tage mehr Kohlensäure als bei Nacht. (Chem. News. Nr. 316, 297.)

---

# Ueber die Einwirkung des Phosphortrichlorids auf die Salze der aromatischen Monamine.

Von A. W. Hofmann.

(Akd. z. Berlin, Sitzungsberichte, 1865, 649.)

Der Verf. hat bei Einwirkung eines phosphorchlorürhaltigen Chloracetyls auf Anilin neben Phenylacetamid unter anderen Nebenproducten ein zähflüssiges Oel erhalten, welches in der Röhre des Kühlapparates hängen blieb und allmälig zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Sie konnte mit Leichtigkeit durch Waschen mit kaltem und durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt werden, und bildet dann schöne weisse Blättchen, schmelzbar bei 137° und bei sehr hoher, mit dem Quecksilberthermometer nicht mehr erreichbarer Temperatur, ohne alle Zersetzung flüchtig. Die Krystalle sind fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Alkohol, löslich ebenfalls in Aether. Die Lösungen sind neutral. In Säuren sind die Krystalle ebenfalls leicht löslich; aus den Lösungen wird durch Alkali die ursprüngliche Substanz unverändert wieder gefällt. Die chlorwasserstoffsaure Lösung giebt mit Platinchlorid einen schwerlöslichen, krystallinischen Niederschlag. Die neue Verbindung erwies sich somit als eine Base von der Zusammensetzung $\text{Ɵ}_7H_7N$.

Das Verhalten der neuen Base z. B. ihr Platinsalz ist $2(\text{Ɵ}_{14}H_{14}N_2, HCl), PtCl_4$ und ihr gut krystallisirtes salpetersaures Salz $\text{Ɵ}_{14}H_{14}N_2 . HN\Theta_3$ (welches sich erst ölig abscheidet) und zumal die Rückbildung von Anilin und Essigsäure aus derselben durch die Einwirkung concentrirter Schwefelsäure verlangen die Formel $\text{Ɵ}_{14}H_{14}N_2$. Zur Gewinnung in grossen Mengen giebt der Verf. folgende Darstellungsweise an.

Aus Phosphortrichlorid und Phenylacetamid lässt sich die Base nicht reichlich erhalten. Zweckmässiger erhitzt man 1 Th. Phosphortrichlorid, 2 Th. Anilin oder eine entsprechende Menge salzsaures Anilin und 3 Th. Phenylacetamid mit einander. Diese Gewichte entsprechen nahezu 1 Mol. Phosphortrichlorid, 3 Mol. Anilin und 3 Mol. Phenylacetamid, und die Reaction war somit nach der Gleichung:

$$3\,\text{Ɵ}_6H_7N + 3\,\text{Ɵ}_8H_9N\Theta + PCl_3 = 3\,\text{Ɵ}_{14}H_{14}N_2 + H_3P\Theta_3 + 3\,HCl$$

verlaufen.

Oder man versetzt 6 Mol. Anilin mit 3 Mol. Acetylchlorid und 1 Mol. Phosphortrichlorid. Das Resultat hätte nicht besser ausfallen können.

$$6\,\text{Ɵ}_6H_7N + 3\,\text{Ɵ}_2H_3\Theta Cl + PCl_3 = 3\,\text{Ɵ}_{14}H_{14}N_2 + H_3P\Theta_3 + 6\,HCl.$$

Noch einfacher mischt man 6 Mol. Anilin mit 3 Mol. Essigsäure und 2 Mol. Phosphortrichlorid:

$$6\,\text{Ɵ}_6H_7N + 3\,\text{Ɵ}_2H_4\Theta_2 + 2\,PCl_3 = 3\,\text{Ɵ}_{14}H_{14}N_2 + 2\,H_3P\Theta_3 + 6\,HCl.$$

Die Einwirkung ist eine gewaltige und muss mit Vorsicht ausgeführt werden. Man vereinigt erst 3 Gewichtstheile Anilin mit 1

Gewichtstheil Essigsäure und versetzt die in kaltem Wasser stehende Mischung langsam mit 2 Gewichtstheilen Phosphortrichlorid. Die zähe Flüssigkeit wird alsdann ein Paar Stunden lang auf 160° erhitzt. Beim Erkalten gesteht sie zu einer harten, zerreiblichen, hellbraun gefärbten durchscheinenden Harzmasse, welche sich fast ohne Rückstand — Spuren eines phosphorhaltigen amorphen Productes bleiben in der Regel ungelöst — in siedendem Wasser auflöst. Die klarfiltrirte Lösung nach dem Erkalten mit Natronlauge versetzt, liefert einen weissen krystallinischen Niederschlag, welcher nur gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt zu werden braucht.

Die neue Verbindung kann als Aethenyldiphenyldiamin ($C_2H_3$ = Aethenyl[1])):

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O + \underbrace{\left.\begin{matrix} (C_2H_3)''' \\ (C_6H_5)_2 \\ H \end{matrix}\right\} N_2}_{\text{Aethenyldiphenyldiamin}}$$

aufgefasst werden.

Jodäthyl übt bei 100° keine Wirkung auf das Aethenyldiphenyldiamin aus, allein bei 150° reagiren beide Körper auf einander. Nach 5 bis 6 stündigem Erhitzen war beim Erkalten aus der Mischung ein schönes Jodid auskrystallisirt. Es wurde mit Chlorsilber in das entsprechende Chlorid verwandelt und als Platinsalz gefällt. Die Analyse zeigte, dass die Aethylgruppe einmal eingetreten war. Durch Behandlung des Chlorids mit Natronlauge wurde die entsprechende Base abgeschieden. Sie ist ein dickflüssiges Oel, unlöslich in Wasser, welches in Berührung mit derselben *nicht die mindeste alkalische* Reaction annimmt. Bei erneuter Behandlung mit Jodäthyl wurde die Base zwar wiederum in ein Jodür verwandelt, allein die Untersuchung desselben ergab, dass eine Aufnahme der Aethylgruppe zum zweiten Mal nicht stattgefunden hatte. Dies hätte gleichwohl im Sinne obiger Auffas-

---

1) Der Verf. schlägt eine einfache neue Benennungsweise vor, die sich aus folgendem Beispiel leicht ergiebt:

| | |
|---|---|
| Methan | $(CH_4)^0$ |
| Aethan | $(C_2H_6)^0$ |
| Propan | $(C_3H_8)^0$ |
| Quartan | $(C_4H_{10})^0$ |
| Quintan | $(C_5H_{12})^0$ |

und ferner

| | | | |
|---|---|---|---|
| Methan | $(CH_4)^0$ | Aethan | $(C_2H_6)^0$ |
| Methyl | $(CH_3)'$ | Aethyl | $(C_2H_5)'$ |
| Methen | $(CH_2)''$ | Aethen | $(C_2H_4)''$ |
| Methenyl | $(CH)'''$ | Aethenyl | $(C_2H_3)'''$ |
| | | Aethin | $(C_2H_2)^{iv}$ |
| | | Aethinyl | $(C_2H)^{v}$ |

und dem entsprechend: z. B. Aethylalkohol; Aethenalkohol u. s. w. Aethoxylsäure (Essigsäure); Aethoxensäure (Glycolsäure); Aethdioxensäure (Oxalsäure).

sung geschehen müssen. Der Versuch wurde desshalb mit Jodmethyl wiederholt, welches bekanntlich viel stärker reagirt, wie Jodäthyl. Jodmethyl wirkt in der That auf das äthylirte Product schon bei 100° ein. Als das gebildete Jodid mit Silberoxyd zerlegt wurde, entstand eine *stark alkalische* Flüssigkeit, woraus sich alsbald erschliessen liess, dass zu der in der Verbindung bereits vorhandenen Aethylgruppe nun auch noch die Methylgruppe getreten war; ein Schluss, welcher auch bei der Analyse des aus dieser Flüssigkeit gefällten Platinsalzes volle Bestätigung fand.

Durch die Einwirkung des Jodäthyls war die Base in das tertiäre Diamin Aethenyläthyldiphenyldiamin

$$\left.\begin{matrix}(C_2H_3)''' \\ (C_2H_5) \\ (C_6H_5)_2\end{matrix}\right\} N_2$$

übergegangen, welches schliesslich mit Jodmethyl die in Wasser lösliche alkalische Verbindung $\left.\begin{matrix}[(C_2H_3)'''(C_2H_5)(C_6H_5)_2(N_2)](CH_3) \\ H\end{matrix}\right\} O$ geliefert hatte.

Bemerkenswerth ist die ausserordentliche Festigkeit des Aethenyldiphenyldiamins. Wie bereits bemerkt, destillirt es bei sehr hoher Temperatur ohne Zersetzung. Durch Schmelzen mit Kaliumhydrat wird es kaum angegriffen. Die Zersetzung erfolgt aber mit Leichtigkeit mittelst concentrirter Schwefelsäure. Schon bei gelindem Erwärmen entwickelt die Lösung des Aethenyldiphenyldiamins in Schwefelsäure Essigsäure, und beim Zusatz von Wasser zu der schwachgefärbten Flüssigkeit erstarrt dieselbe zu einem weissen Krystallbrei von *Sulphanilsäure.*

$$\left.\begin{matrix}(C_2H_3)''' \\ (C_6H_5)_2 \\ H\end{matrix}\right\} N_2 + 2H_2SO_4 = \left.\begin{matrix}C_2H_3O \\ H\end{matrix}\right\} O + 2(C_6H_7N,SO_3)$$

*Toluidin* verhält sich genau wie Anilin. Die gebildete Base ist von der Phenylbase kaum zu unterscheiden. Die Analyse des Platinsalzes führte zu der Formel:

$$C_{16}H_{18}N_2 = \left.\begin{matrix}(C_2H_3)''' \\ (C_7H_7)_2 \\ H\end{matrix}\right\} N_2$$

Weniger glatt verläuft die Reaction mit *Naphthylamin.* Das Product, erhalten durch die Einwirkung von 1 Mol. Phosphortrichlorid auf 3 Mol. Acetylchlorid und 6 Mol. Anilin war eine zähe, kaum krystallinische Masse, die selbst nach mehrfachem Lösen und Fällen die harzige Beschaffenheit beibehielt. Die Analyse des Platinsalzes führte gleichwohl zu der Formel:

$$C_{22}H_{18}N_2 = \left.\begin{matrix}(C_2H_3)''' \\ (C_{10}H_7)_2 \\ H\end{matrix}\right\} N_2$$

Als eine Mischung von gleichen Moleculen *Diphenylamin* und Phenylacetamid der Einwirkung des Chlorphosphors ausgesetzt wurde, verlief die Reaction wie gewöhnlich; die aus der Lösung des Chlorids mit Ammoniak gefällte Masse war aber nicht zum Krystallisiren zu bringen und musste deshalb als Platinsalz analysirt werden. Platinbestimmung sowohl wie Verbrennung zeigte, dass sich *Aethenyltriphenyldiamin* gebildet hatte:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix} (C_2H_3)''' \\ (C_6H_5)_2 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\}N_2$$

Ein ganz unerwartetes Resultat ergab dagegen die Einwirkung des Phosphortrichlorids auf eine Mischung von Essigsäure und *Methylanilin*. Indem der Verf. ausschliesslich mit einem secundären Monamin arbeitete, hatte er gehofft, die Reaction nach der Gleichung:

$$3\left[\left.\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\}N\right] + \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\}O = 2\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix} (C_2H_3)''' \\ (CH_3)_3 \\ (C_6H_5)_3 \end{matrix}\right\}N_3$$

verlaufen zu sehen. Diess war aber nicht der Fall; die Einwirkung war eine unregelmässige und unter den Producten fand sich ein Chlorid, dessen zugehörige Base durch Silberoxyd in Freiheit gesetzt, sich mit *alkalischer Reaction* in Wasser löste, und in Form eines Platinsalzes gefällt, sich als Aethenyldiphenyldiamin erwies, welches sich zweimal die Methylgruppe angeeignet hatte:

$$\left.\begin{matrix} [(C_2H_3)'''(C_6H_5)_2(CH_3)N_2](CH_3) \\ H \end{matrix}\right\}O$$

Offenbar war hier die Methylgruppe aus einem der Methylanilinmolecule als Chlormethyl entwickelt worden, welches sich auf das bereits fertige Aethenyldiphenylmethyldiamin geworfen und dasselbe in das obigem Oxyde entsprechende Chlorid verwandelt hatte. $2[(C_6H_5)(CH_3)HN]C_2H_3OCl = H_2O + [(C_2H_3)'''(C_6H_5)_2(CH_3)N_2]CH_3Cl$.

---

*Quintenyldiphenyldiamin.* Zur Darstellung wurden 3 Mol. Valeriansäure mit 6 Mol. Phosphortrichlorid versetzt. Ein paar Stunden lang einer Temperatur von 150° ausgesetzt, lieferte das Gemisch eine zähe Masse, welche in Wasser löslich war. Natronlauge fällte eine krystallinische in Wasser fast unlösliche Base, welche aus Alkohol umkrystallisirt ward. Die Verbrennung des bei 111° C. schmelzenden Körpers, sowie die Analyse eines in rhombischen Tafeln krystallisirenden, in Wasser schwer, in Alkohol fast unlöslichen Platinsalzes führte zu der Formel:

$$C_{17}H_{20}N_2 = \left.\begin{matrix} (C_5H_9)''' \\ (C_6H_5)_2 \\ H \end{matrix}\right\}N_2$$

*Benzyldiphenyldiamin.* Erhält man beim Mischen von 1 Mol. Phosphortrichlorid und 3 Mol. Phenylbenzamid und 3 Mol. chlorwasserstoffsaurem Anilin. Die äusserst schwache Base krystallisirt in feinen seideglänzenden Nadeln, die Chlorwasserstoffsäure-Verbindung in dünnen, in Wasser schwerlöslichen glänzenden Blättchen, welche beim Umkrystallisiren den ganzen Säuregehalt verlieren. Die Analyse führte zur Formel: $C_{19}H_{16}N_2 = \left.\begin{matrix}(C_7H_5)''' \\ (C_6H_5)_2 \\ H\end{matrix}\right\} N_2$.

Diese Verbindung ist schon früher von Gerhardt[1]) beobachtet worden. Er erhielt sie bei der Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf die Amide.

Die obigen Phenyl-Verbindungen der Essigsäure- und Valeriansäuregruppe reihen sich naturgemäss an das *Formyldiphenyldiamin*[2]) (*Methenyldiphenyldiamin*) $\left.\begin{matrix}C\,H''' \\ (C_6H_5)_2 \\ H\end{matrix}\right\} N_2$, das bei der Einwirkung des Chloroforms auf das Anilin entsteht, an.

Diese Verbindung lässt sich noch viel leichter als mit Chloroform erhalten, wenn man *Phenylformamid*[3]) der Einwirkung einer Mischung von Anilin und Phosphortrichlorid unterwirft.

---

Die beschriebenen Basen stehen in naher Beziehung zu Strecker's[4]) *Acediamin* (Aethenyldiamin) $C_2H_6N_2 = \left.\begin{matrix}(C_2H_3)''' \\ H_3\end{matrix}\right\} N_2$. Merkwürdig ist die geringe Festigkeit dieser Verbindung, welche mit der grössten Leichtigkeit in Essigsäure und Ammoniak übergeht, dem Anilin-Derivat gegenüber, welches die analoge Zersetzung nur mit der grössten Schwierigkeit erleidet.

Ein dem Quintenyldiphenyldiamin entsprechendes *Quintenyldiamin* ist bis jetzt nicht dargestellt worden. Dagegen kann das *Cyanammonium* als *Methenyldiamin* betrachtet werden.

---

1) Ann. Ch. Phys. [3] 53, 302. (Cahours).

2) Proceedings of the Royal Society 9, 229.

3) Phenylformamid lässt sich leichter als auf dem bisher angewendeten Wege (Destillation des oxalsauren Anilins) durch Digestion von Ameisensäure-Aether mit Anilin erhalten. Das Phenylformamid hat die merkwürdige Eigenschaft, durch starke Natronlauge aus der wässrigen Lösung als eine feste schwach krystallinische Masse gefällt zu werden. Von der Flüssigkeit getrennt und durch eiliges Pressen zwischen Fliesspapier möglichst gereinigt, konnte die Verbindung der Analyse unterworfen werden. Ihre Zusammensetzung ist $C_7H_6NaON = \left.\begin{matrix}CHO \\ C_6H_5 \\ Na\end{matrix}\right\} N$

In Berührung mit Wasser regenerirt sie Phenylformamid und Natriumhydrat.

4) Ann. Chem. Pharm. 103, 321.

Methenyldiamin (Cyanammonium) $\left.\begin{matrix}(\mathrm{CH})''' \\ H_2 \\ H\end{matrix}\right\}N_2$ Methenyldiphenyldiamin $\left.\begin{matrix}(\mathrm{CH})''' \\ (C_6H_5)_2 \\ H\end{matrix}\right\}N_2$

Die Zersetzbarkeit dieses Körpers ist allbekannt; unter den Zerlegungsproducten findet sich *Ameisensäure* und *Ammoniak*. Es ist ferner bekannt, dass die Einwirkung des Ammoniaks auf das Chloroform (Methenyltrichlorid) Cyanammonium liefert, nach einer Reaction derjenigen vollkommen analog, welche die Bildung der gleichartigen Phenylbase in dem entsprechenden Versuche mit Anilin bedingt.

---

# Ueber die Ermittelung des Refractionsäquivalents der Grundstoffe.

Von A. Schrauf.

(Pogg. Ann. 127, 175.)

Neuere Untersuchungen haben gezeigt, dass der bereits von Newton und Laplace aufgestellte Ausdruck für das Brechungsvermögen $m = \frac{n^2-1}{d}$ sich als richtig bewährt und die Abhängigkeit der Lichtfortpflanzung (ausgedrückt durch den Brechungsexponenten n) von der Dichte d genügend darstellt, wenn auch die Dispersion berücksichtigt wird. Der Verf. hat daher vor längerer Zeit unter der Voraussetzung, dass $n = A + \frac{B}{\lambda^2}$ die Formel $M = \frac{A^2-1}{d}$ und $N = \frac{B}{d^2}$ aufgestellt, wo erstere das Refractionsvermögen, letztere das Dispersionsvermögen bezeichnet. Die Kenntniss dieser Function ermöglicht ferner auch die Abhängigkeit der Fortpflanzung des Lichts von der chemischen Zusammensetzung zu berücksichtigen. Es zeigte sich, wenn man das Product des Atomgewichts P in m also $Pm = M$ das Refractionsäquivalent nennt, dass M einer Verbindung die Summe der einfachen oder multiplen M der Bestandtheile in der Form ist: $M(a + b + c \ldots) = M(a) + M(b) + M(c) \ldots\ldots$ wobei die für die verschiedenen Aggregatzustände eines Stoffes geltenden Refractionsäquivalente M in einfachen multiplen Verhältnissen stehen. Die Anwendung dieses Satzes — namentlich auf binäre Verbindungen — erlaubte aus dem vorhandenen Beobachtungsmaterial, welches der Verf. durch eigene Beobachtungen vermehrt und ergänzt hat, die Refractionsäquivalente einer grossen Zahl von Grundstoffen abzuleiten, eine Zahl also zu finden, welche der optischen Eigenthümlichkeit einer Verbindung, wie die Atomgewichte den chemischen, quantitativ festsetzt und daraus berechnen lässt. — Mit Zugrundelegung der Atomgewichte ($H = 1$; $O = 16$)

wurden nachfolgende Werthe der Refractionsäquivalente von 33 Grundstoffen für deren (g) gas- oder dampfförmige, (f) feste oder flüssige, (m) metallische Zustände gefunden, wobei das Refractionsäquivalent des Wasserstoffs M(H) = 0,004050 = 1,01 oder 0,00400 = 1 gesetzt ist:

| | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Al | f | 5,85 | Cl | g | 5,56 | P | g | 4,85 | Si | f | 8,81 |
| Sb | m | 76,35 | Fe | m | 33,89 | P | f | 18,88 | Si | m | 32,77 |
| Ag | g | 4,09 | Fl | f | 1,00 (?) | Hg | g | 7,95 | N | g | 2,10 |
| Ag | f | 12,39 | J | f | 19,03 | Hg | f | 18,99 | Sr | f | 8,50 |
| Ba | f | 10,98 | Ka | f | 4,77 | Hg | m | 99,37 | Ti | f | 31,98 |
| Pb | m | 89,50 | C | f | 5,06 | O | g | 1,98 | H | g | 1,0 |
| Bo | f | 6,00 | Cu | m | 18,01 | S | g | 3,96 | Bi | m | 81,62 |
| Br | f | 10,86 | Li | f | 3,25 | S | f | 16,13 | Zn | f | 7,87 |
| Ca | f | 7,74 | Mg | f | 7,38 | Se | m | 30,11 | Zn | m | 21,75 |
| Cd | f | 11,72 | Na | f | 3,71 | Ag | m | 34,09 | Sn | f | 19,88 |

Diese Zahlen erlauben mehrere Vergleiche über die Aehnlichkeit des optischen und chemischen Charakters der Grundstoffe.

---

## Ueber Schwefelcalcium und Schwefelmagnesium.

Von J. Pelouze.

(Compt. rend. 62, 108.)

Versetzt man die verdünnte Lösung eines *Kalksalzes*, - selbst Gypslösung, mit einer Lösung von reinem, krystallisirten *Schwefelnatrium*, so entsteht ein Niederschlag von *Kalkhydrat*, während die Flüssigkeit Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium enthält. Bei einem Ueberschuss von Kalksalz entsteht der Niederschlag nicht, oder der gebildete löst sich sofort auf. — *Magnesiasalze* verhalten sich gegen NaS genau wie Kalksalze, die Abscheidung des Magnesiahydrates ist natürlich nur eine vollständigere. Durch überschüssiges Magnesiumsalz wird der Niederschlag gelöst. — Man kann die Niederschläge in der ursprünglichen Flüssigkeit kochen, ohne dass das darin enthaltene NaS.HS rasch zerstört würde. — Lösungen von KS.HS oder NaS.HS sind in der Kälte auf Magnesia-[1]) und Kalklösungen ohne Wirkung, nur in der Siedehitze tritt, wegen Bildung von NaS oder KS, eine Fällung ein. — *Thonerde*- und *Beryll*salze verhalten sich gegen NaS wie gegen Schwefelammonium. Um NaS.HS zu bilden, braucht man in die Lösung des überschüssigen Schwefelnatriums nur etwas Thonerdelösung zu giessen.

---

1) Nach Berzelius (Gmelin 2, 214) soll hierbei MgS niederfallen. B.

*Schwefelcalcium*, durch Glühen von Gyps mit Kohle bereitet, ist in Wasser sehr wenig löslich. Es zerfällt damit, wie Rose fand, in Aetzkalk und Schwefelwasserstoff-Schwefelcalcium. Letzteres wird selbst durch einen sehr grossen Ueberschuss von Kalk nicht in Einfach-Schwefelcalcium umgewandelt. Leitet man HS in Kalkmilch, so ist der gelöste Kalk als CaS.HS in der Flüssigkeit enthalten, der Rückstand ist reiner Aetzkalk. Enthält die Lösung im Liter 70 Grm. CaS.HS, so wirkt der HS nicht weiter auf den Kalk ein. So oft HS auf Kalk unter den verschiedensten Verhältnissen einwirkt, bildet sich stets CaS.HS. Sogar im Wasser vertheilter kohlensaurer Kalk wird langsam und in kleiner Menge vom HS angegriffen. Es geht wahrscheinlich CaS.HS in Lösung. — Vertheilt man das auf trockenem Wege bereitete CaS in Wasser und leitet HS hindurch, so erhält man leicht CaS.HS.

Vertheilt man *Magnesia* in Wasser und leitet HS hindurch, so erhält man eine Lösung von MgS.HS, die sich beim Kochen sehr rasch zersetzt in HS und niederfallende *Magnesia* und nicht Schwefelmagnesium, wie Berzelius angiebt.

---

## Ueber eine neue Reihe organischer Metallverbindungen.

Von M. Berthelot.

(Compt. rend. 62, 455.)

In den Kupferverbindungen des *Acetylens* nimmt der Verf. ein Radical $\mathrm{C_2Cu_2H}$ *Cuprosacetyl* an. Das *Oxyd* dieses Radicals $2(\mathrm{C_2Cu_2H})\mathrm{O}$ erhält man beim Fällen einer ammoniakalischen Kupferchlorürlösung mit Acetylen. Der Niederschlag wird durch Decantation, bis zur Entfernung allen Chlors, mit concentrirtem Ammoniak und zuletzt mit destillirtem Wasser gewaschen. — *Cuprosacetyl-Chlorid* erhält man bei der Einwirkung von Acetylen auf eine concentrirte Lösung von Kupferchlorür in Chlorkalium. Das Gas wird absorbirt und es bildet sich ein gelber, bald krystallinisch werdender Niederschlag (Chlor-Cuprosacetylkalium). Wird dieser Niederschlag mit einer gesättigten Lösung von KCl gewaschen, so wird er zuletzt dunkelroth. Man wäscht ihn, nachdem alles Kupferchlorür entfernt ist, noch mit Wasser. Er ist dann reines Cuprosacetyl-Chlorid, das in Wasser unlöslich und noch dunkler gefärbt ist, als das Oxyd. Ammoniak scheidet daraus das Oxyd, kochende Salzsäure Acetylen ab. — Eine Lösung von Kupferchlorür-Chlorammonium bildet anfangs auch ein Cuprosacetyl-Doppelsalz und dann das obige Chlorid.

*Cuprosacetyl-Oxychlorid* entsteht beim Fällen einer mit Ammo-

niak schwach übersättigten sauren Lösung von Kupferchlorür. Der Niederschlag wird mit Wasser gewaschen. Was man bis jetzt Acetylenkupfer nannte, besteht grösstentheils aus diesem Oxychlorid. — Das *Cuprosacetyl-Bromid* wird wie das Chlorid bereitet. Auch hier fällt Acetylen aus einer Lösung von $Cu_2Br$ in KBr zunächst ein Doppelsalz. Das Waschen muss sehr lange fortgesetzt werden. Der Niederschlag ist schwarzbraun. — *Cuprosacetyl-Oxybromid* ist braunroth. — *Cuprosacetyl-Jodid* ist ein prachtvoller scharlachrother Körper, der viel beständiger ist, als die vorhergehenden Verbindungen. Von dem ihm sehr ähnlichen Jodquecksilber unterscheidet er sich durch die Unlöslichkeit in KJ. — *Oxyjodür* ist ziegelfarben. — Das *Oxycyanid* bildet sich aus einer ammoniakalischen Lösung von Kupfercyanür. Die neutrale oder ammoniakalische Lösung des Kaliumkupfer-Cyanids absorbirt kein Acetylen und bildet auch keinen Niederschlag. — Ein *basisch-schwefligsaures Cuprosacetyl* wird mit einer schwach ammoniakalischen Lösung von schwefligsaurem Kupferoxydul-Ammoniak erhalten. — Das *Sulfid* bildet sich bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff-Wasser auf das Oxyd.

Analoge Chlor- und Jodverbindungen wurden bei der Einwirkung von *Allylen* auf Kalium-Kupferchlorür oder Kalium-Kupferjodür erhalten.

Das *Argentacetyloxyd* $2(\text{€}_2Ag_2H)\Theta$ entsteht beim Fällen einer ammoniakalischen Silberlösung mit Acetylen. Der Niederschlag wird mit Ammoniak, hierauf mit Wasser gewaschen. Es ist die früher *Acetylensilber* genannte Verbindung. — *Argentacetyl-Chlorid* bildet sich bei der Einwirkung von Acetylen auf eine ammoniakalische Chlorsilberlösung. Der mit Wasser gewaschene Körper ist ein weisser, käsiger, dem Chlorsilber ähnlicher Niederschlag. — Siedende Salpetersäure scheidet fast alles Silber als Chlorsilber ab. Siedende Salzsäure entwickelt daraus Acetylen. Das Doppelsalz von Chlorsilber-Salmiak löst kein Acetylen und fällt keinen Niederschlag. — *Schwefelsaures Argentacetyl* aus einer ammoniakalischen Lösung von schwefelsaurem Silber gefällt, ist ein hellgrauer Niederschlag. Salzsäure und Salpetersäure zersetzen ihn. — Das *phosphorsaure* Salz, wie die vorigen bereitet, ist ein gelber, käsiger Niederschlag. — Der Verf. vergleicht diese Salze mit Platinbasen und ähnlichen Verbindungen:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $NH_4$ | $\text{€}_2AgH$ | $NH_3$ | $\text{€}_2\text{€}uH$ |
| $2(NH_3Pt)\Theta$ | $2(\text{€}_2AgH.Ag)\Theta$ | $2(NH_4).\Theta$ | $2(\text{€}_2\text{€}u_2H.\text{€}u).\Theta$. |

## Ueber einige Derivate der Mandelsäure.

Von A. Naquet und W. Louguinine.

(Compt. rend. 62, 430.)

Die Verf. sind mit einem vergleichenden Studium der *Kresotinsäure* und der *Mandelsäure* beschäftigt und theilen zunächst die Resultate ihrer Beobachtungen über die Letztere mit. Um diese Säure in grösserer Menge zu bereiten, bringt man in einen Kolben von 8—10 Liter Inhalt 100 Grm. Bittermandelöl, 5 Liter Wasser, dreimal soviel auf $^1/_{10}$ verdünnte Blausäure, als die Theorie es verlangt, und etwa um $^1/_3$ mehr als die theoretische Menge roher Salzsäure. Das Gemenge wird an einem aufrechtstehenden Kühler 30 Stunden lang in gelindem Sieden erhalten, dann in einer Porzellanschale, anfangs auf offenem Feuer, zuletzt im Wasserbade bis zur völligen Verjagung der Salzsäure verdunstet. Den Rückstand behandelt man mit Aether, lässt die ätherische Lösung an der Luft verdunsten, löst den Rückstand in kaltem Wasser und verdunstet die filtrirte Lösung im Wasserbade zur Trockne. Man erhält so 50—55 Grm. Mandelsäure.

*Mandelsäure-Aether* $Є_8H_7(Є_2H_5)Θ_3$. Mandelsaures Silber, das im Volum völlig ausgetrocknet war (beim Trocknen bei 100° zersetzt es sich), wurde 12 Stunden lang mit Jodäthyl im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade erhitzt. Der Röhreninhalt wurde dann mit Aether ausgezogen und die beim Verdunsten der Lösung erhaltenen Krystalle durch Pressen und Umkrystallisiren aus Aether gereinigt. — Der Mandelsäure-Aether ist ein weisser, krystallinischer Körper, sehr leicht in Alkohol und Aether löslich, unlöslich in Wasser. Schmelzpunct: 75°.

*Mandelsaures Methyl* $Є_8H_7(ЄH_3)Θ_3$. Wie der Aethyläther bereitet. Das zunächst erhaltene Oel krystallisirt erst nach mehrtägigem Stehen im Vacuum. Je reiner der Körper ist, desto leichter krystallisirt er, immer aber erfolgt das Krystallisiren aus einer ätherischen Lösung erst nach einigen Tagen. — Der Aether ist weiss, krystallinisch, löst sich in Aether und Alkohol und schmilzt bei 113—114°.

*Acetyl-Mandelsäure-Aether* $Є_8(Є_2H_3Θ)H_6(Є_2H_5)Θ_3$. *Chloracetyl* wirkt mit grosser Heftigkeit auf Mandelsäure ein. Ohne dass sich das Gemisch sehr erwärmt, entweicht stürmisch Salzsäure. Es wurde dann noch 24 Stunden im Wasserbade erhitzt, bis beim Oeffnen des Rohrs keine Salzsäure mehr entwich. Um das überschüssige Chloracetyl zu zerstören, wurde die Flüssigkeit unter Zusatz von Weingeist im Wasserbade eingedampft. Erst nach langem Stehen schieden sich aus der flüssigen Masse Krystalle aus, die vom beigemengten Oel durch Pressen und Umkrystallisiren aus Aether gereinigt wurden. Diese Krystalle waren Acetyl-Mandelsäure-Aether, der in weissen, concentrisch gruppirten, feinen Nadeln anschiesst. Der

Körper hat einen an Honig erinnernden Geruch, ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und Aether und schmilzt bei 73,5 — 74°. Die geschmolzene Substanz erstarrt nur sehr langsam wieder.

---

## Ueber die Constitution des Anisalkohols.

Von S. Cannizzaro.

(Ann. Ch. Pharm. 137, 244.)

Wenn der Anisalkohol Oxymethylbenzylalkohol $[C_7H_7(CH_3O)O]$ und die Anissäure Oxymethylbenzoësäure $[C_7H_5(CH_3O)O_2]$ ist, so muss aus dem zweifachgechlorten Toluol $C_7H_6Cl,Cl$ durch Substitution von Oxymethyl $CH_3O$ an die Stelle des im Radical enthaltenen Chlors, der Chlorwasserstoffsäureäther des Anisalkohols (Anisetylchlorür) und durch Ersetzung auch des zweiten Chloratoms durch Oxymethyl der gemischte Methyl-Anisetyläther $[C_7H_6(CH_3O)CH_3O]$ entstehen. Die successive Substitution der beiden Chloratome gelang nicht, wohl aber liess sich das zweite Substitutionsproduct mit dem wahren Methyl-Anisetyläther vergleichen.

Zur Darstellung des *Methyl-Anisetyläthers* $\left.\begin{array}{l}C_8H_9O\\CH_3\end{array}\right\}O$ wurde ein Molecül Anisetylchlorür mit einem Molecül Natriummethylat und überschüssigem Methylalkohol mehrere Tage auf 100° erwärmt, dann vom ausgeschiedenen Chlornatrium abfiltrirt, der überschüssige Methylalkohol verdunstet, der Rückstand mit Wasser versetzt, mit Aether geschüttelt und bei der Destillation der ätherischen Lösung das zwischen 225 und 226° Uebergehende besonders aufgefangen. Diese Flüssigkeit ist nach dem Entwässern mit Chlorcalcium und einmaligem Rectificiren der reine Methyl-Anisetyläther, eine farblose, bei 225,5° (unter 758 Mm. Druck) siedende Flüssigkeit.

Das *zweifach-oxymethylirte Toluol* oder Wicke's *Methylbenzoläther* wurde sowohl aus Chlorobenzol als aus zweifach gechlortem Toluol durch mehrstündiges Erhitzen mit der nöthigen Menge Natriummethylats auf 100° dargestellt. Weder das aus Chlorobenzol, noch das aus zweifach gechlortem Toluol dargestellte Präparat besass einen so constanten Siedepunct, dass sich hätte entscheiden lassen, ob ihre physikalischen Eigenschaften ganz identisch waren, beide Präparate siedeten bei ungefähr 200°. Vom gemischten Methyl-Anisetyläther aber sind beide Präparate bestimmt verschieden. Sie zersetzen sich nämlich bei einstündigem Erhitzen mit concentrirter Essigsäure auf 100° in Essigsäuremethyläther und Bittermandelöl und auch bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure tritt Bittermandelöl auf, während der gemischte Methyl-Anisetyläther unter denselben Umständen keine Spur von Bittermandelöl liefert.

---

# Ueber die Einwirkung des Platins, Rutheniums, Rhodiums und Iridiums auf das Chlorwasser, die wässrigen Lösungen der Hypochlorite, das Wasserstoffsuperoxyd und den ozonisirten Sauerstoff.

Von C. F. Schönbein.

(Verhandl. d. naturf. Ges. in Basel. Th. 4, H. 2, 286.)

Beim Einführen von Platinmohr in starkes Chlorwasser entwickeln sich sofort zahlreiche Bläschen von reinem Sauerstoffgas. Die Gasentwicklung ist um so lebhafter, je reicher das Wasser an Chlor und je grösser die Menge des Platinmohrs ist. Aus 80 Grm. Chlorwasser und 5 Grm. Platinmohr erhielt der Verf. im Laufe von 12 Stunden 15 Cc. Sauerstoff. Auch der frisch bereitete Platinschwamm übt diese Wirkung, wenn auch in geringerem Masse als der Platinmohr, aus. Bei weitem kräftiger als das Platin wirkt das schwammförmige Ruthenium; 0,15 Grm. davon bewirkten in starkem Chlorwasser eine so lebhafte Gasentwicklung, dass die Schwammstückchen durch die an ihnen sich entbindenden Gasbläschen in die Höhe gehoben wurden und schon nach 10 Minuten volle 5 Cc. Sauerstoff entwickelt waren. Die Wirksamkeit des Metalles wird durch längere Berührung mit dem Chlorwasser nicht vermindert und es geht kaum eine Spur davon in die Lösung, sie findet im Dunkeln ebenso kräftig statt, wie im zerstreuten Licht. Es wirkt demnach das Ruthenium ganz ähnlich wie das Licht selbst auf das Chlorwasser ein, nur ist die Wirkung des Metalls eine bei weitem kräftigere. Das Rhodium wirkt ähnlich wie das Ruthenium und ebenfalls stärker als das Platin; pulverförmiges Iridium scheint nur eine schwache Zersetzung zu bewirken. Auf Brom- und Jodwasser wirken die vier genannten Metalle, ebenso wie das Licht, nur höchst langsam, wenn überhaupt umsetzend ein. Dagegen werden die Lösungen der unterchlorigen Salze dadurch auch im Dunkeln sofort unter lebhafter Entwicklung von Sauerstoff zersetzt und zwar scheinen die 4 Metalle hier in demselben Grade zu wirken, in welchem sie das Chlorwasser in Salzsäure und Sauerstoff zerlegen. — Es ist bekannt, dass der ozonisirte Sauerstoff durch Erwärmung auf etwa 150° in gewöhnlichen Sauerstoff übergeführt wird. Dieselbe Umwandlung bewirken die 4 genannten Metalle schon bei gewöhnlicher Temperatur. Man braucht stark ozonhaltige Luft nur wenige Minuten mit pulverförmigem Platin in Berührung zu lassen, so hat sie die Fähigkeit jodkaliumhaltiges Stärkepapier zu bläuen, vollständig verloren. Da das Platin von ozonisirtem Sauerstoff nicht im geringsten oxydirt wird, so lässt sich diese Erscheinung nicht durch die Annahme erklären, dass das Platin das Ozon einfach weggenommen habe, sondern man muss dem Platin und den 3 andern in gleicher Weise wirkenden Metallen die Fähigkeit zuschreiben, den ozonisirten Sauerstoff

in inactiven Sauerstoff umzuwandeln. Nimmt man nun an, dass diese Metalle auch das Vermögen besitzen, das im Wasserstoffsuperoxyd und den unterchlorigsauren Salzen gebundene Ozon in derselben Weise wie das freie zu verändern, so sieht man leicht ein, dass das umgewandelte Element nicht mehr in seiner Verbindung verharren kann, sondern als gewöhnlicher Sauerstoff gasförmig ausgeschieden werden muss. Betrachtet man endlich, wie der Verf. es für wahrscheinlich hält, das Chlor als eine Verbindung von Muriumsäure mit Sauerstoff und nimmt man an, dass dieser Sauerstoff im ozonisirten Zustande sich befinde, so lässt sich die Zersetzung des Chlorwassers durch die Metalle auf dieselbe Weise erklären.

---

# Kohlensesquisulphid.

Von O. Loew.

Ueber die Reduction des Kohlenbisulphids mit Natrium-Amalgam habe ich bereits Mittheilung gemacht[1]), jetzt habe ich meine Versuche weiter fortgesetzt.

*Kohlensesquisulphid* $\left[\begin{matrix}CS\\CS\end{matrix}\right]S$. Man erhält es wenn man die Wasserstoffverbindung frisch gefällt mit dem stärksten Ammoniak in gelinder Wärme stehen lässt, die filtrirte tiefrothe Flüssigkeit mit Chlorgas behandelt, bis eine abfiltrirte Probe farblos erscheint. Dies tritt sehr bald ein, wenn $H_3N$ noch im starken Ueberschuss vorhanden ist, so dass man Bildung von Chlorstickstoff nicht zu fürchten hat. Das Präcipitat wird zur Entfernung jeder Spur freien Schwefels, mit schwefligsaurem Natron digerirt, mit heissem Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und getrocknet. 0,189 Grm. gaben 1,094 $BaOSO_3$ = 79,31% S. — 0,220 Grm. gaben 0,158 $CO_2$ = 19,80% C.

| | berechnet: | gefunden: |
|---|---|---|
| (C) | 20,0 | 19,8 |
| (S) | 80,0 | 79,3 |

Das Kohlensesquisulphid stellt einen völlig amorphen, braunen, geruchlosen, selbst in Kohlenbisulphid nur wenig löslichen Körper dar. Es zersetzt sich schon wenig über 210° C., Schwefel verdampft und voluminöse Kohle restirt, kein anderer Körper entsteht nebenbei, und es scheint das Zerfallen in die beiden Componenten auf eine blos lockere Verbindungsweise zu deuten. Beim Kochen des Kohlensesquisulphids mit Kali oder Baryt entsteht Oxalat und Schwefelmetall; Ammoniak greift es nur sehr wenig an, verdünnte Salpetersäure oxydirt es bei 100° zu einer eigenthümlichen Säure, die mit Baryt ein ziemlich

---

1) Diese Zeitschr. N. F. 1, 723.

leicht lösliches, mit Pb und Ag schwerer lösliches rothes Salz bildet, vielleicht $\left[\begin{matrix}CS\\CS\end{matrix}\right]O,\ H_2O$.

*Wasserstoff-Kohlensesquisulphid* $H_2\left[\begin{matrix}CS\\CS\end{matrix}\right]S$. Chemisch rein dadurch zu erhalten, dass man die aus Natriumamalgam und Kohlenbisulphid erhaltene Masse mit Wasser extrahirt, die Lösung 4—6 Tage im erwärmten Zustande mit Schwefelwasserstoff behandelt, die von Hg befreite Flüssigkeit mit Salzsäure versetzt, die abgeschiedene Masse wäscht, trocknet, mit Kohlenbisulphid bei 130° extrahirt, filtrirt und verdunstet. Es stellt so eine harzartige Masse von schwachem Knoblauchgeruch dar, die beim Kochen mit Alkalien neben schwefelärmeren Kohlensulphiden Oxalsäure giebt und sich bei 200° völlig zersetzt. Wird frisch gefälltes Wasserstoff-Kohlensesquisulphid in Wasser suspendirt mit Chlorgas behandelt, so bildet sich nebenbei ein chlorhaltiges Product. Wird seine Lösung in Kohlenbisulphid mit einer Lösung von Br in $CS_2$ gemischt, so entsteht HBr, Bromschwefel und ein schwarzes Product scheidet sich ab, welches annähernd dem Kohlenmonosulphid entspricht; 0,202 Grm. gaben 0,178 $CO_2$ = 24,03 % C (verlangt: 27,27). Es gelang mir nicht, diesen Körper rein darzustellen, indem es ungeheuer schwierig ist, mehrere derartige, amorphe, sich so ähnlich verhaltende Körper völlig von einander zu trennen. Ist Brom einigermassen im Ueberschuss, so entsteht nebenbei noch ein bromhaltiger amorpher Körper, dessen Trennung ebenfalls nicht möglich war. Wasserstoff-Kohlensesquisulphid schmilzt mit Jod bei 80° unter HJ-Entwicklung zusammen, aus der unerquicklichen Schmiere ist aber blos Amorphes, keine constante Zusammensetzung Zeigendes zu erhalten.

*Ammonium-Kohlensesquisulphid.* Nur in Auflösung existirend. Wenn man die Wasserstoffverbindung in farblosem Schwefelammonium löst, mit Salzsäure fällt, die so fein zertheilt erhaltene Masse mit $H_3N$ digerirt, so erhält man eine rothe Lösung des Salzes, die sich beim Eindampfen völlig zersetzt; auch nach längerem Stehen erfolgt Zersetzug.

*Baryum-Kohlensesquisulphid.* Man erwärmt kurze Zeit die Wasserstoffverbindung mit Baryumsulphhydrat, filtrirt und behandelt mit $CO_2$ bis kein HS mehr entweicht, und filtrirt. Die Lösung sowohl als das durch Eindampfen erhaltene amorphe Salz zersetzen sich beim Stehen an der Luft.

*Natrium-Kohlensesquisulphid.* Dies bildet sich bei obenerwähnter Reduction von $CS_2$ mit Natriumamalgam neben Quecksilbersulphidnatrium; es bildet sich auch, wenn Natrium in Stücken mit $CS_2$ im Rohr auf 140—150° C. erhitzt wird, neben NaS. Aus dem Barytsalz gewonnen ist es am reinsten und stellt nach dem Eindampfen eine braunrothe, hygroskopische, durch den O der Luft bald zersetzbare Masse dar.

Um die Eisenverbindung zu erhalten, schloss ich Eisenfeile mit

$CS_2$ in ein Rohr ein, das ich auf 220° erhitzte, aber nicht die geringste Einwirkung zeigte sich; ist im Rohr aber Wasser vorhanden, so erfolgt schon bei 100° Umsetzung, wobei sich unter Anderm Ameisensäure und Methylensulphid bildet. Die Eisenverbindung lässt sich aber wie die Co-, Ni-, Pb-, Cu-, Ag-Salze aus dem frisch bereiteten Baryumsalze als schwarzes Pulver darstellen. Das Zinksalz ist dunkelroth, das Kupfersalz braunschwarz; letzteres entsteht unter Anderm auch bei 6 monatlicher Digestion von Cu (feinzertheilt) mit $CS_2$ und Wasser im Sonnenlichte.

Zum Schluss sei noch Einiges über die Constitution des Kohlensesquisulphids gesagt:

Es ist nicht zu leugnen, dass es eine der Oxalsäure entsprechende Constitution hat und Niemand kann darin einen Einwand suchen, dass das Kohlensesquisulphid nicht zwei Aequivalente Metallsulphid, sondern zwei Aequivalente Metall aufnimmt, was allerdings auf den ersten Anblick darauf hinzudeuten scheint, dass es nicht die Constitution der Oxalsäure besitzt; allein, nicht nur die directe Umwandlung in letztere spricht dafür, sondern eine Anzahl von Analogien ist auch vorhanden; ich erinnere z. B. nur an das Kohlenoxyd, das sich sowohl mit metallischem Kalium verbindet, als auch 2 Aequivalente Oxyde aufnimmt, wie im von Berthelot jüngst entdeckten äthylameisensauren Baryt $[CO]\left.\begin{matrix}C_4H_5\\Ba\end{matrix}\right\}O$.

Leipzig, den 16. März 1866.

---

## Ueber die Doppelcyanüre des Palladiums.

Von H. Rössler.

(Dissertation. Göttingen 1866.)

Der Verf. hat unter Leitung von Wöhler diese Untersuchung ausgeführt. Er hatte zur Verarbeitung einen aus St. Petersburg stammenden Platinrückstand von dunkelbrauner Farbe, der viel Eisen und Kupfer, beide meist in oxydirtem Zustande, Platin und Palladium, etwas Iridium und erdige Bestandtheile enthielt. Der Rückstand wurde mit Königswasser übergossen und bis zum Aufhören der Einwirkung damit gekocht; dann wurde filtrirt, zur Trockne eingedampft und mit wenig Königswasser erwärmt, welches das Palladiumchlorür unter heftiger Einwirkung in Chlorid überführt. Dann wurde Chlorkalium und Weingeist zugegeben, umgerührt und längere Zeit stehen gelassen. Der Niederschlag ($PtCl_2$ + $PdCl_2$) + KCl wurde filtrirt und Eisen und Kupfer wurden mit Weingeist vollkommen ausgewaschen. Der getrocknete Niederschlag wird am Besten im Wasserstoffstrom reducirt;

aus der geglühten Masse wird das Chlorkalium ausgewaschen; die Metalle werden in Königswasser gelöst; die überschüssige Säure abgedampft und aus der möglichst neutralen Lösung das Palladium durch Cyanquecksilber gefällt.

So erhielt der Verf. reines Palladiumcyanür, welches er zur Darstellung der Doppelsalze direct verwenden konnte.

Wenn man grössere Mengen des Niederschlags hat, ist die Reduction durch Glühen in Wasserstoff schwierig auszuführen; man thut dann besser, den Niederschlag durch blosses Glühen bei Abschluss der Luft in das lösliche Chlorürsalz zu verwandeln und die Lösung mit reinem Zink zu fällen. Aus dem gefällten Gemenge von metallischem Platin und Palladium wird letzteres durch Salpetersäure ausgezogen. Aus dem im Königswasser ungelöst gebliebenen Rückstand kann man durch concentrirte Schwefelsäure viel Eisenoxyd und Thonerde ausziehen und aus dem Bleibenden etwas Iridium gewinnen.

Wie bekannt kann man ($KCl + PdCl_2$) stundenlang glühen, selbst, wie der Verf. zeigt, an der Luft oder beim Zugeben von Oxalsäurekrystallen und es wird nur wenig Metall ausgeschieden. Das einzige Mittel, um Alles zu reduciren, ist, im Wasserstoffstrom zu glühen. Ganz anders verhält sich der entsprechende Platinniederschlag ($KCl + PtCl_2$). Dieser wird durch starkes Glühen vollständig reducirt und in $KCl + Pt$ übergeführt. Man sollte denken, dass diese Verschiedenheit ein Mittel abgebe, die Metalle zu trennen. Aber auffallenderweise verhält sich das Platinsalz bei Gegenwart von viel Palladium dem Palladiumsalz gleich, es entsteht in Wasser lösliches $KCl + (Pd + Pt) Cl$.

Grössere Mengen reinen Palladiums hat der Verf. aus einem Stück eines geschweissten Palladiumbarrens in folgender Art dargestellt. Das ganze Stück wurde in Königswasser gelöst, filtrirt, die überschüssige Säure abgedampft, mit starkem Ammoniak im Ueberschuss erwärmt, bis der fleischrothe Niederschlag von Chlorpalladammoniak vollständig gelöst war und dann Salzsäuregas eingeleitet, bis alles Palladium als gelbes Chlorpalladamin ausgefallen war. Eisen und Kupfer bleiben bei Ueberschuss von Chlorwasserstoff so vollkommen in Lösung. Der gelbe Niederschlag hinterlässt beim Glühen reinen Palladiumschwamm. Er stäubt hierbei ausserordentlich stark, wesshalb man zur Vermeidung von Verlusten sehr vorsichtig zu Wege gehen muss. Etwa noch gelöst gebliebene kleine Mengen des gelben Salzes fällt man aus der Mutterlauge durch Zink metallisch. Es ist dies Fällen mit Zink überhaupt in allen Fällen, wo man kleine Mengen von Platinmetallen in dünnen Lösungen hat, jeder andern Fällung vorzuziehen. Besonders soll man nie durch Schwefelwasserstoff fällen, auch wenn vollständig gefällt wird, da die Schwefelmetalle leicht durch's Filter gehen und auch sonst unangenehm zu behandeln sind, jedenfalls im Kleinen wieder gelöst werden müssen.

*Palladiumcyanür*. Die ausserordentliche Verwandtschaft des Cyans zum Palladium und die Unlöslichkeit des Palladiumcyanürs sind schon von Wollaston und Berzelius zur Abscheidung des Palladiums

aus seinen Lösungen durch Cyanquecksilber benutzt worden. Säuren wirken nicht auf Cyanpalladium ein. Ammoniak löst es unter Bildung von ($NH_3$ + PdCy), Cyankalium unter Bildung von (KCy + PdCy). Quecksilberoxyd wirkt nicht zersetzend wie auf die meisten andern Cyanmetalle. Starke Blausäure löst das Cyanpalladium vollständig auf; beim Verdunsten an der Luft fällt es unverändert wieder aus. Wenn man Palladiumcyanür an der Luft glüht, so geht es unter Aufglimmen in reines weisses Metall über. Auch beim Glühen in Wasserstoff bleibt reines Metall.

Beim Glühen unter Luftabschluss zerfällt es in Metall und Cyangas. Es ist dies sehr auffallend, da Wood gezeigt hat, dass glühendes Palladium dem Cyangas Kohlenstoff entzieht, freilich lange nicht so energisch wie andere Gasarten.

*Versuche zur Darstellung der Palladcyanwasserstoffsäure.* Kaliumpalladiumcyanür mit essigsaurem Bleioxyd versetzt, giebt einen weissen Niederschlag von Bleipalladiumcyanür, aus dem Schwefelwasserstoffgas nicht nur Schwefelblei sondern auch Schwefelpalladium fällt. — Das Kalisalz mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, giebt (AgCy + PdCy), aus dem Salzsäure alles Palladium als Cyanür mit dem Chlorsilber ausfällt.

Ebenso verhält sich Palladiumbariumcyanür gegen Schwefelsäure, es fällt Palladiumcyanür und schwefelsaurer Baryt und Palladcyanwasserstoff konnte nicht erhalten werden.

*Platincyanür und sein Verhalten zur Blausäure.* H. Rose gibt an, dass aus Platinchlorürlösungen durch Cyanquecksilber kein Platincyanür gefällt wird, während Claus das Gegentheil behauptet. Der Verf. erhielt durch Erhitzen von Platinchlorid auf 230°, Lösen in heisser Salzsäure und vorsichtiges Zusetzen von kohlensaurem Natron eine vollkommen neutrale Platinchlorürlösung. In dieser entstand durch Cyanquecksilber unter vollständiger Entfärbung der Lösung ein gelbweisser, flockiger Niederschlag, welcher Platincyanür war. Dieser Niederschlag löst sich in freier Blausäure leichter wie Palladiumcyanür und wird von der Lösung fester als dieses gehalten. Kocht man längere Zeit mit Säure, so fällt Alles wieder aus. In sauren Platinchlorürlösungen fällt desshalb Cyanquecksilber kein Platincyanür, da dies in der freiwerdenden Blausäure gelöst bleibt. Es mag dies wohl zu obigem Irrthume Veranlassung gegeben haben. Auf die Trennung des Platins vom Palladium kann diese Fällbarkeit des Platins durch Cyanquecksilber desshalb keinen Einfluss haben, weil man ja in den gewöhnlichen Lösungen niemals Platinchlorür sondern stets Chlorid hat, auf welches Cyanquecksilber nicht einwirkt. Diese Fällbarkeit des Platinchlorürs durch Cyanquecksilber ermöglicht es, alle Platindoppelcyanüre ohne Umweg und frei von Beimengungen darzustellen. Man hat nur eine auf oben beschriebene Weise erhaltene oder durch schwefelige Säure aus Chlorid reducirte Platinchlorürlösung genau zu neutralisiren und mit Cyanquecksilber zu fällen. Das Cyanplatin wird mit Blausäure übergossen und die betreffende Basis zugegeben.

*Kaliumpalladiumcyanür*, das einzige Salz aus dieser Reihe, welches schon dargestellt ist, erhielt der Verf. auf folgende Art:

1. Durch Auflösen von Ammoniumpalladiumchlorid oder besser des gelben Palladaminsalzes in reinem Cyankalium.

2. Einfacher und frei von Chlorkalium erhält man die Lösung, indem man Cyanpalladium, das man ja bei der Abscheidung des Palladiums häufig rein erhält, unmittelbar in reinem Cyankalium löst.

3. Am allereinfachsten durch Auflösen von schwammigem, metallischem Palladium in wässrigem Cyankalium. Es geschieht dies unter lebhafter Wasserstoffentwicklung und schon nach wenigen Tagen sieht man in der Lösung hübsche Krystalle des Doppelcyanürs anschiessen. In der Lösung entsteht Kali.

Durch Schmelzen von Palladiumschwamm mit Cyankalium lässt sich das Salz nicht wie die entsprechenden Salze der andern Platinmetalle darstellen, sondern es zerfällt unter Abscheidung von Metall.

Das Kalisalz KCy + PdCy kann mit verschiedenem Wassergehalt krystallisirt werden: 1. KCy + PdCy + 3aq., dem Gmelin'schen Salze entsprechend und mit demselben isomorph. Es krystallisirt in klaren, farblosen, monoklinen Säulen, auch in treppenförmigen Zusammenhäufungen pyramidaler Gestalten. Das Salz verwittert in sehr kurzer Zeit an der Luft, wird vollkommen trüb und geht in die andere Modification mit einem Aeq. Wasser über. 2. KCy + PdCy + 1aq. bildet perlmutterglänzende Blättchen und Schüppchen, derbe Krusten und Ausblühungen an den Gefässwänden. Der Verf. erhielt aus verschieden dargestellten Lösungen beide Salze, ohne angeben zu können, unter welchen Umständen vorzugsweise das eine oder das andere Salz entsteht.

Die Hauptreactionen des Kaliumpalladiumcyanürs und somit aller löslichen Doppelcyanüre des Palladiums sind folgende: Bei längerem Stehen an der Luft scheiden sich, wohl durch die Kohlensäure der Luft, Flocken von Palladiumcyanür aus. Schwefelsäure, unter Vermeidung von Erwärmung, fällt nach längerer Zeit Palladiumcyanür. Salzsäure fällt schon nach kurzer Zeit, leichter beim Schütteln oder Erwärmen alles Palladiumcyanür aus. Schwefelwasserstoff fällt sogleich schwarzes Schwefelpalladium (Unterschied gegen die entsprechenden Platinverbindungen.) Schwefelammon fällt ebenfalls schwarzes Schwefelpalladium. Zink und andere positive Metalle scheiden das Palladium metallisch in fein vertheiltem Zustande aus. Salpetersaures Silberoxyd fällt weisses Silberpalladiumcyanür (PdCy + AgCy). Salpetersaures Quecksilberoxydul und Bleioxyd fällen analog (PdCy + $Hg_2$Cy), und (PdCy + PbCy); beide sind weiss. Schwefelsaures Kupferoxyd fällt einen himmelblauen schleimigen Niederschlag von Kupferpalladiumcyanür (CuCy + PdCy).

*Natriumpalladiumcyanür*, erhält man durch Uebergiessen von reinem Palladiumcyanür mit überschüssiger Blausäure und Natronlauge, bis sich Alles gelöst hat. Beim Verdunsten erhält man schöne, farblose monokline Krystalle, welche PdCy + NaCy + 3aq. (ganz dem

Platinsalz entsprechend) sind, die aber an der Luft nicht verwittern, wie das Kalisalz.

An den Gefässwänden entstehen trübe weisse Ausblühungen, welche nur 1 Aeq. Wasser enthalten. Kalium- und Natriumsalz krystallisiren zusammen in farblosen Nadeln, die an der Luft etwas verwittern.

*Ammoniumpalladiumcyanür*, ist seiner Unbeständigkeit wegen nicht wohl darstellbar. Wenn man Cyanpalladium mit verdünnter Blausäure übergiesst, Ammoniak zugibt bis Alles gelöst ist und dann unter der Luftpumpe verdunstet, scheiden sich Flocken von Cyanpalladium aus, und es entweicht nach und nach alles Cyanammonium. Die Lösung musste allerdings das Doppelsalz ($NH_4Cy + PdCy$) enthalten, aber es gelingt nicht, Krystalle daraus zu erhalten. Martius gibt zwar an, dass das Salz erhalten worden sei; es scheint aber wahrscheinlicher, dass die in Rede stehende Verbindung $PdCy + NH_3$ gewesen ist.

*Bariumpalladiumcyanür.* Kaliumpalladiumcyanür wird durch schwefelsaures Kupferoxyd gefällt, der blaue Niederschlag ($CuCy + PdCy$) ausgewaschen und mit überschüssigem Barytwasser übergossen und erwärmt bis alles Kupfer als Oxyd ausgefallen ist.

Dann filtrirt man und fällt aus der Lösung den überschüssigen Baryt durch Einleiten von Kohlensäure. Es lässt sich dies von allen hierhergehörigen Salzen am besten krystallisiren. Es bildet grosse monokline Krystalle. Der Prismawinkel ist 80° 53′, die Endflächen waren etwas abgerundet. Die Krystalle sind klar und farblos, sie verwittern nicht an der Luft. Ihr Wassergehalt ist 4 Aeq. wie bei dem Bariumplatincyanür.

Da dieses Salz vollkommen mit dem Bariumplatincyanür isomorph ist, so wird es bei der von Martius angewandten Methode der Trennung der Platinmetalle stets mit diesem in denselben Krystallen enthalten sein. Durch Krystallisirenlassen der gemeinschaftlichen Lösungen der Cyanbariummetalle lässt sich mithin das Platin von allen andern Platinmetallen, aber nicht vom Palladium trennen.

*Calciumpalladiumcyanür,* wird erhalten durch Uebergiessen von Cyanpalladium mit Blausäure, Zugeben von Kalkhydrat und Erwärmen. Durch längeres Erwärmen wird überschüssiges Cyancalcium zerstört, der kohlensaure Kalk wird abfiltrirt und die Lösung eingedampft. Es bildet farblose Nadelbüschel mit 4 Aeq. Krystallwasser.

*Magnesiumpalladiumcyanür,* entsteht ganz wie das vorhergehende Salz. Es krystallisirt in farblosen seidenglänzenden sehr löslichen Nadeln, die 4 aq. enthalten.

*Platin-Palladiumdoppelcyanür.* Das Verhalten, welches Platin- und Palladiumdoppelcyanüre in gemeinschaftlichen Lösungen zeigen, beruht auf Isomorphismus dieser Verbindungen. So erhielt der Verf. aus einer Auflösung, welche das Gmelin'sche Salz und das farblose Kaliumpalladiumcyanür gemeinschaftlich enthielt, Krystalle, aus beiden gemischt, welche dieselbe Form wie die einfachen Salze zeigten. Die

Körperfarbe war gelbweiss, der Flächenschiller schön violett und weit lebhafter als der mehr blaue des reinen Gmelin'schen Salzes. Die Krystalle wurden schon nach einer Stunde trüb und farblos, beim Erwärmen citrongelb. Etwas abweichend hiervon verhielten sich die Magnesiumcyanüre. Aus einer gemeinschaftlichen Lösung schossen zuerst farblose Krystalle des Palladiumsalzes und dann büschelförmig gruppirte Nadeln eines gemischten Salzes an. Das Salz ist äusserst leicht löslich und schwer krystallisirt zu erhalten; es hat eine brennend orangerothe Farbe ohne Flächenschiller. Schon unter 100° wird es smaragdgrün, dann farblos und bei 200°, wo alles Wasser fort ist, bleibt es citrongelb. Beim Anhauchen oder Befeuchten mit einem Tropfen Wasser geht die entwässerte Verbindung alle Farben bis zur anfänglichen wieder durch. Die Lösung ist vollkommen farblos. Seine Zusammensetzung ist:

$$(PtCy + MgCy) + (PdCy + MgCy) + 14aq.$$

Dieses merkwürdige Salz ist hiernach eine Verbindung von 1 Aeq. des Platinsalzes mit 1 Aeq. Palladiumsalz und zwar ist der Wassergehalt des rothen Magnesiumplatincyanürs (7 aq.) angenommen worden. Wahrscheinlich liegt der Grund dieser Neigung der Magnesiumsalze, solche Verbindung in unveränderlichem Verhältniss zu bilden, grade in dem verschiedenen Wassergehalt der einfachen Salze. Das eine Salz hat 7, das andre nur 4 Aeq. Wasser, während beide Kaliumsalze 3 Aeq. Wasser haben und sich daher vollständig in den Krystallen vertreten können.

*Versuche zur Darstellung eines Kaliumpalladiumcyanids.* In eine gesättigte Lösung des Cyanürsalzes KCy + PdCy wurde Chlor geleitet. Schon die ersten Chlorblasen färbten die Lösung tief braunroth und bewirkten eine Erwärmung; beim Erkalten schieden sich weisse Flitter ab und die ganze Masse erstarrte zu einem weissen Brei. Beim Erkalten wurde die braune Lösung heller nnd zuletzt farblos. Wie sich nachher zeigte, war Cyanpalladium ausgefallen.

Ausserdem schossen aus der abgetropften Mutterlauge Krystalle des anfänglichen Cyanürsalzes an. Der Verf. erklärt die Zersetzung nach folgenden Gleichungen:

1) $3(KCy + PdCy) + 2Cl = 2(PdCy_2 + KCy) + (KCl + PdCl)$

2) $(PdCy_2 + KCy) + (KCl + PdCl) = (PdCy + KCy) + PdCy + KCl + Cl$—.

*Die Analyse der Cyandoppelverbindungen* geschah, indem die Salze zuerst einige Zeit auf 130—150° erhitzt wurden, wobei sie alles Wasser abgaben und nur RCy + PdCy unzersetzt zurückblieb. Gibt man auf die Masse einige Tropfen Salzsäure und erwärmt vorsichtig, um Spritzen zu vermeiden, so geht Blausäure fort, und wenn man dies mehrmals wiederholt, bleibt RCl + PdCy. Erhitzt man dann im Wasserstoffstrom zum schwachen Rothglühen (bei den Alkalisalzen nicht zu stark, damit kein Chlorkali verflüchtigt wird) so bleibt, indem Cyanpalladium vollständig zu Metall reducirt wird: RCl + Pd (bei dem Magnesiumsalz MgO+Pd). Nun wird gewogen, das positive Chlormetall ausgezogen, das Palladium gewogen und aus dem Ge-

wichtsverlust das positive Metall berechnet. — Das Cyan bestimmt man aus dem Verlust. Die Palladiumcyanüre werden auch ohne Wasserstoff, durch bloses Glühen vollständig zersetzt; es ist weder zu befürchten, dass unzersetztes Cyanmetall, noch dass Kohlenstoffmetall zurückbleibt. Das Glühen in Wasserstoff ist aber schon desswegen nöthig, weil das Palladium beim Glühen sich oberflächlich oxydirt, wenn die Luft nicht ganz abgeschlossen ist. Ist auch die dadurch entstehende Gewichtszunahme nicht merklich, so kann man doch die Reinheit von geglühtem Palladium nur an der weissen Farbe erkennen. Auch muss man ohne Wasserstoff stärker glühen und dann sind grössere Verluste an Chlorkalium u. s. w. nicht zu vermeiden. Für die durch Schmelzen schwer zersetzlichen Platin- und Iridiumsalze muss sich die Bestimmung durch Zersetzen mit Salzsäure und Glühen in Wasserstoff vollkommen bewähren.

Endlich bemerkt der Verf., dass *Palladium* schwammförmig, wie gesagt, sich nächst Eisen und Zink am leichtesten in wässrigem Cyankalium löst. Auch eine Salmiaklösung, welche mehrere Wochen mit reinem Palladiumschwamm bei Zutritt der Luft und gelinder Wärme in Berührung war, wurde allmälig gelbbraun und es konnte Palladium darin nachgewiesen werden. Schwammiges *Platin* ist in erwärmter Cyankaliumlösung vollständig unlöslich. Aus einem Gemenge von Platinschwamm und Palladiumschwamm zieht wässriges Cyankalium nur Palladium aus. *Osmium* und *Iridium*, fein vertheilt, lösen sich ebenfalls gar nicht. *Chrom*, in kleinen Körnern, durch Schmelzen von Chromchlorid mit Zink erhalten, wurde nicht angegriffen. *Thallium* scheint sich gerade wie Blei zu verhalten. Auch Chlorthallium unter Erwärmen in Cyankalium gelöst, fällt beim Erkalten unverändert wieder aus; Kaliumdoppelcyanür konnte nicht erhalten werden.

Von den schweren Metallen lösen sich also unter Wasserstoffentwicklung und Bildung des Cyankaliumdoppelsalzes: Eisen, Zink, Nickel, Kobalt, Kupfer und Palladium.

Unter Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft und Bildung der Doppelsalze: Silber, Gold, Cadmium.

Es werden gar nicht von Cyankalium angegriffen: Quecksilber, Zinn, Blei, Thallium, Chrom, Platin, Iridium, Osmium.

---

## Zur Kenntniss der Thiodiglycolsäure (Monosulfacetsäure).

Von Dr. Ernst Schulze.

(Jenaische Zeitschr. 1865, 466.)

Wenn man das wasserfreie saure Ammoniaksalz der Thiodiglycolsäure (oder Monosulfacetsäure)[1]) in einer kleinen Retorte erhitzt, so

1) Diese Zeitschr. N. F. 1, 73.

schmilzt es zuerst, geräth dann ins Kochen und es destillirt ammoniakalisch reagirendes Wasser über. Erhält man es bei einer Temperatur von 180—200° so lange, bis kein Wasser mehr übergeht, und entfernt dann das Feuer, so erstarrt der stark braun gefärbte Rückstand strahlig krystallinisch. Aus seiner Lösung in heissem Wasser scheiden sich beim Erkalten nadelförmige Krystalle einer in Wasser schwer löslichen Verbindung aus, welche die Zusammensetzung $C_4H_5NSO_2$ besitzt. Man kann sie als das *Imid der Thiodiglycolsäure*[1]) betrachten.

Die Krystalle dieser Verbindung halten den Farbstoff mit grosser Hartnäckigkeit zurück und lassen sich erst durch wiederholtes Umkrystallisiren mit Thierkohle farblos erhalten. Es sind dünne prismatische Nadeln oder Blättchen, meisst ohne Endflächen ausgebildet. Bei langsamer Ausscheidung erhält man dünne, schief abgeschnittene Prismen. Sie lösen sich sehr schwer in kaltem, leicht in siedendem Wasser. Ihre Lösung reagirt neutral. Sie schmelzen bei 128°; beim stärkern Erhitzen im Glasröhrchen sublimiren sie unzersetzt. Schon bei 100° scheinen sie sich langsam zu verflüchtigen.

Zur Bestimmung ihres Stickstoffes braucht derselbe nur durch Kochen mit Natronlauge als Ammoniak ausgetrieben zu werden.

Eine Silberverbindung des Imids $C_4H_4AgNSO_2$ erhält man, wenn man die mit ein Paar Tropfen Ammoniakflüssigkeit versetzte Lösung desselben mit Silberlösung vermischt, als weissen, flockigen Niederschlag. Unter dem Mikroskop erscheint derselbe als aus kleinen nadelförmigen Krystallen zusammengesetzt. Er löst sich leicht in Ammoniak; diese Lösung zersetzt sich beim Kochen unter Schwärzung.

Kocht man das Imid mit Barytwasser, so wird es unter Ammoniakentwickelung in das Barytsalz der Thiodiglycolsäure verwandelt. Behandelt man dasselbe aber in der Kälte mit concentrirtem Barytwasser, so erfolgt eine ähnliche Einwirkung, wie sie Heintz beim Diglycolimid beobachtet hat: es wird das Bariumsalz einer *Aminsäure* gebildet.

Wird das gepulverte Imid mit wenig Wasser übergossen und eine warme, concentrirte Lösung der äquivalenten Menge reinen Barythydrats unter beständigem Umschütteln nach und nach hinzugesetzt, so löst sich das Imid rasch auf, ohne dass eine Ammoniakentwickelung stattfindet. Die erhaltene Lösung wurde durch Kohlensäure vom überschüssigen Baryt befreit und über Schwefelsäure eingedunstet. Sie trocknete zu einer unkrystallinischen gummiartigen Masse ein, welche sich in Wasser leicht vollständig wieder auflöste.

Man kann aus dieser Lösung das Bariumsalz rein erhalten durch Ausfällen mit Alkohol. Derselbe bringt in der ziemlich concentrirten Lösung des Salzes zuerst einen weissen flockigen Niederschlag hervor. In der von demselben abgegossenen oder abfiltrirten Lösung entsteht

---

1) $\begin{matrix}N\\H\end{matrix}\left\{\begin{matrix}CO.CH_2\\CO.CH_2\end{matrix}\right\}S.$ H.

auf weitern Zusatz von Alkohol — welchen man jedoch zweckmässig nicht durch Schütteln mit der Flüssigkeit mischt, sondern nur auf dieselbe schichtet — eine starke weisse Trübung. Nach 12—24 Stunden ist dieselbe verschwunden, und es haben sich nun an den Wänden des Gefässes weisse, nadelförmige, gewöhnlich zu halbkugelförmigen Massen vereinigte Krystalle des Bariumsalzes ausgeschieden. Man fährt mit dem Alkoholzusatz fort, bis derselbe keine Trübung mehr hervorbringt. War die angewendete Lösung zu concentrirt, so scheidet sich oft die ganze Menge des Bariumsalzes als syrupartige Flüssigkeit am Boden des Gefässes aus.

Zerlegt man das Bariumsalz mit Schwefelsäure, so erhält man eine saure Lösung, aus welcher nach dem Concentriren im Wasserbade die freie *Thiodiglycolaminsäure* $Є_4H_7NSΘ_3$ [1]) in prismatischen Krystallen sich ausscheidet.

Man kann diese Verbindung auch direct aus dem sauren Ammoniaksalz der Thiodiglycolsäure erhalten, wenn man dasselbe einer niedrigeren Temperatur aussetzt, als der, bei welcher das Imid entsteht. Das in einer kleinen Retorte befindliche geschmolzene Salz wird in einem Luftbade so lange auf etwa 145° erhitzt, bis kein Wasser mehr übergeht, wozu mehrtägiges Erhitzen nöthig ist. Der braungefärbte Retortenrückstand, welcher erst längere Zeit nach dem Erkalten und gewöhnlich nur unvollständig krystallinisch erstarrt, wird in heissem Wasser gelöst. Die Lösung gab nach dem Concentriren im Wasserbade Krystalle der Aminsäure. Dieselben waren fast immer durch geringe Mengen des Imids verunreinigt. Eine mechanische Scheidung der letztern Verbindung war dadurch ermöglicht, dass die Krystalle derselben durch den Farbstoff der Mutterlauge stark gelb gefärbt waren, während die Krystalle der Aminsäure auch aus stark gefärbten Lösungen fast farblos sich ausschieden.

Die reine *Thiodiglycolaminsäure* krystallisirt in farblosen, glänzenden Prismen, welche anscheinend dem monoklinen System angehören. Dieselben sind wasserfrei und luftbeständig. Sie lösen sich ziemlich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser. Ihre Lösung reagirt stark sauer. Sie schmelzen unverändert bei 125°. Beim stärkern Erhitzen werden sie unter Wasserabgabe in das Imid verwandelt. Sie entwickeln mit Barytwasser in der Kälte kein Ammoniak, werden aber beim Kochen mit demselben unter Ammoniakentwickelung zersetzt. Ihre wässrige Lösung wird durch Blei- und Silberlösung nicht gefällt.

Die Stickstoffbestimmung wurde in derselben Weise wie beim Imid ausgeführt.

Die Darstellung des *Bariumsalzes* $(Є_4H_6NSΘ_3)_2Ba + H_2Θ$ ist schon angegeben worden. Löst man das durch Ausfällen mit Alkohol gereinigte Salz in Wasser und lässt die Lösung über Schwefelsäure verdunsten, so erhält man aus weissen seidenglänzenden Nädelchen

---

1) $\left.\begin{matrix} NΘ \\ H_2H \end{matrix}\left\{\begin{matrix} (ЄΘ.ЄH_2) \\ (ЄΘ.ЄH_2) \end{matrix}\right.\right\}S.$ H.

zusammengesetzte Kystallgruppen. In Wasser ist das Salz sehr leicht löslich. Die wässrige Lösung wird beim Kochen unter Ammoniakentwickelung, doch nur äusserst langsam, zersetzt.

Das *Calciumsalz* $(\text{Є}_4H_6NS\text{Θ}_3)_2\text{Є}a + H_2\text{Θ}$, welches durch Neutralisiren der Säure mit Kalkwasser und Eindunsten der Lösung über Schwefelsäure erhalten wurde, krystallisirt aus der syrupdicken Lösung in kleinen, concentrisch vereinigten Nadeln und verhält sich ganz wie das Bariumsalz.

Die Lösung des Bariumsalzes wird durch essigsaures Blei und essigsaures Kupfer nicht gefällt. Fügt man salpetersaures Silber zu derselben, filtrirt den entstehenden geringen Niederschlag ab und überlässt das Filtrat eine Zeit lang der Ruhe, so scheiden sich aus demselben Krystalle von *thiodiglycolaminsaurem Silber* $\text{Є}_4H_6AgNS\text{Θ}_3$ ab. Es sind büschelförmig vereinigte Nadeln oder kleine glänzende Prismen. Sie lassen sich aus heissem Wasser umkrystallisiren. Sie schwärzen sich am Licht und werden beim Erhitzen über 120° unter Verkohlung zersetzt.

Hieran schliesst der Verf. einige Beobachtungen über die *Thiodiglycolsäure*, für die er die Formel $\begin{matrix}\text{Є}H_2\text{ЄΘ}_2\\ \text{Є}S_2\,\text{ЄΘ}_2\end{matrix}\Big\}\begin{matrix}H_2O_2\\ H_2O_2\end{matrix}$ am wahrscheinlichsten hält. Diese Säure wird bei 150—180° von HCl nicht angegriffen.

Dagegen gelingt es, die Thiodiglycolsäure durch Erhitzen mit überschüssiger Iodwasserstoffsäure von 125° Siedepunct im zugeschmolzenen Rohr zu Essigsäure zu reduciren. Blei- oder Silberoxyd oder Blei-, Silber- oder Kupfersalze wirken erst bei 140° unter vollständiger Zerstörung auf die Säure.

$\text{Є}_4H_4BaS\text{Θ}_4 + 5H_2\text{Θ}$ wurde aus dem wasserfreien Salze, wenn es längere Zeit unter der Mutterlauge liegt, erhalten. Die ganze Menge derselben verwandelte sich nach und nach in durchsichtige, prismatische Krystalle eines wasserhaltigen Salzes. Dieselben sind luftbeständig, verwittern aber über Schwefelsäure. In siedendes Wasser geworfen, werden sie weiss und undurchsichtig, indem sie in das wasserfreie Salz verwandelt werden.

Ein wasserhaltiges *Kupfersalz* erhält man beim Vermischen mässig concentrirter Lösungen von thiodiglycolsaurem Ammoniak und schwefelsaurem Kupfer als bläulich weissen, aus nadelförmigen Krystallen zusammengesetzten Niederschlag. Derselbe enthält 1 Aequivalent Wasser.

Erhitzt man den Niederschlag in der Lösung, aus der er sich ausgeschieden hat, so wird er in kleine körnige blaue Krystalle des wasserfreien Salzes verwandelt. Man erhält letztere sogleich, wenn man heisse Lösungen von thiodiglycolsaurem Ammoniak und schwefelsaurem Kupfer vermischt.

Das saure Ammoniaksalz des Säure krystallisirt nicht, wie früher angegeben wurde, in prismatischen, sondern in octaedrischen Krystallen, die aber häufig prismatisch verzerrt sind.

---

## Beitrag zur Kenntniss der Acetylen- und der Glycolreihe.

Von A. Bauer.

(Ann. Ch. Pharm. 137, 249.)

Um das *Triamylenoxyd* darzustellen, brachte der Verf. das Triamylenbromür mit trocknem essigsaurem Silber zusammen, wobei starke Temperaturerhöhung eintrat. Nachdem der Mischung noch eine kleine Partie Eisessig zugesetzt war, wurde sie mehrere Tage auf 100° erhitzt, darauf mit Aether ausgezogen, der Aether verdunstet, der Rückstand im Oelbade abdestillirt, das Destillat mit festem Aetzkali verseift und von Neuem destillirt. Auf diese Weise wurde ein auf Wasser schwimmendes Oel erhalten, welches nach dem Trocknen grösstentheils bei 230—240° überging. Die Analyse ergab für dasselbe die Formel $C_{15}H_{28}$. Der Verf. nennt diesen Kohlenwasserstoff, der offenbar in die Acetylenreihe gehört, *Benylen*. Es ist eine farblose, sehr dickflüssige, wenig riechende Flüssigkeit. Mit Brom vereinigt es sich unter starker Erwärmung und bei sehr niedriger Temperatur anscheinend ohne Entwicklung von Bromwasserstoff. — Das Benylen entsteht bei dieser Reaction offenbar durch die Zersetzung des zuerst gebildeten essigsauren Triamylenoxyds durch Aetzkali nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_{15}H_{30}\\2(C_2H_3O)\end{matrix}\right\}O_2 + 2\left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}O = 2\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}O + 2\,H_2O + C_{15}H_{28}$$

Die Zersetzung der Acetate der Glycole durch Aetzkali kann demnach auf 3 verschiedene Weisen verlaufen. Während die Acetate der niedrigeren Glieder dabei die entsprechenden Glycole liefern, entsteht aus dem Acetat des Diamylenglycols *Diamylenoxyd* und Wasser und aus dem des Triamylenglycols sogar eine sauerstofffreie Verbindung. Bei den höher zusammengesetzten Glycolen zeigt der Sauerstoff demnach grosses Bestreben, mit dem Wasserstoff als Wasser auszutreten und der Verf. glaubt, dass es aus diesem Grunde nur schwierig oder vielleicht gar nicht gelingen wird, diese Glycole darzustellen.

---

## Beiträge zur Kenntniss der Zimmtsäure.

Von Dr. Th. Swarts.

(Ann. Ch. Pharm. 137, 229.)

In derselben Weise, wie von Kekulé (diese Zeitschr. N. F. 2, 113) die Benzoësäure und ihre Homologen dargestellt wurden, hat der Verf. auch die Zimmtsäure aus Monobromstyrol erhalten. Das Monobromstyrol wurde aus Styrolbromür mit alkoholischem Kali darge-

stellt. Der Verf. beschreibt dasselbe nicht näher, da Erlenmeyer sich die Untersuchung dieses Körpers vorbehalten hat. Behandelt man ein Gemenge von Monobromstyrol und Aether mit Natrium und Kohlensäure, so erhält man nach dem Verdunsten des Aethers eine braune bröckliche Masse. Diese wurde in Wasser gelöst, annähernd mit Salzsäure neutralisirt, mit Thierkohle gekocht und darauf heiss mit Säure übersättigt. Beim Erkalten schieden sich zuerst Krystalle von Zimmtsäure (Schmelzpunct 129°) aus und auf der Oberfläche der milchig bleibenden Flüssigkeit sammelten sich allmählich Oeltropfen, die nach einiger Zeit zu Krystallnadeln von Hydrozimmtsäure (Homotoluylsäure) erstarrten. Die letztere Säure ist offenbar ein secundäres Product, enstanden durch die Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf die gebildete Zimmtsäure.

Als der Verf. Zimmtsäure mit Salzsäure (oder Bromwasserstoff) längere Zeit auf 190—200° erhitzte, erhielt er neben Kohlensäure ein indifferentes schweres chlor-(brom-)haltiges Oel, vielleicht Monochlorstyrol oder $\text{Є}_8H_9Cl$.

Durch längeres (achttägiges) Erhitzen von Zimmtsäure mit Wasser auf 180—200° entstand ein mit Wasserdämpfen abdestillirbarer Kohlenwasserstoff, der sich mit Brom zu einem krystallisirbaren, bei 67° schmelzenden Bromid vereinigte und unzweifelhaft Styrol war. Der Verf. glaubt, dass die Verschiedenheit seiner Beobachtungen von denen Erlenmeyer's (diese Zeitschr. N. F. 1, 527) darauf beruhe, dass die Bedingungen, unter welchen er arbeitete, andere als bei Erlenmeyer's Versuchen waren.

---

## Zur Chemie und Technik der Fette.

Von Bolley und Borgmann.

(Mitth. aus d. techn. Labor. des Schweiz. Polytechnikums.)

Die für die Technik so wichtige Frage, ob die Oelsäure für sich oder mit Wasserdämpfen unzersetzt destillirt werden könne, ist noch immer nicht mit Sicherheit entschieden. Die meisten Chemiker betrachten sie als nicht flüchtig, aber in Betreff der Zersetzungproducte, die bei der Destillation auftreten, weichen die Angaben von Varrentrapp, Gottlieb, Stas und Andern sehr von einander ab. Um diesen Gegenstand der Entscheidung näher zu bringen haben die Verf. eine Reihe von Versuchen ausgeführt. Oelsäure, auf gewöhnliche Weise dargestellt und daher spurweise mit Oxydationsproducten verunreinigt, wurde für sich bei sehr sorgfältig geführter Heizung der Destillation unterworfen. Es entwichen brennbare Gase und neben einem öligen, unangenehm brenzlich riechenden, dunkelgrünen Destillat wurde

etwas einer sauren wässrigen Flüssigkeit erhalten. Das ölige Destillat liess sich nur zum geringern Theil verseifen, aus dem wässrigen liess sich eine kleine Menge einer dicklichen Flüssigkeit abscheiden, die nach Buttersäure und Essigsäure roch. — Es hatte demnach bei diesem Versuch jedenfalls eine schon weitgehende Zersetzung der Oelsäure stattgefunden, aber über die Natur der Zersetzungsproducte konnten die Verf. keinen Aufschluss erhalten. Bei einem zweiten Versuche wurde die Destillation in einem Strom überhitzter Wasserdämpfe versucht und die Temperatur dabei möglichst auf 300—320° erhalten. Der übergegangene wässrige Theil des Destillats verhielt sich wie bei dem ersten Versuch, er reagirte sauer und bestand zum Theil wenigstens aus den niedrigsten Gliedern der Essigsäurereihe. Die ölige Flüssigkeit war weniger gefärbt, als beim ersten Versuch, aber sie roch anders als die Oelsäure und schied bei längerem Stehen an einem kühlen Ort feste, hautige Theilchen ab. Diese waren offenbar nicht das Product einer stattfindenden Oxydation, denn es war nicht möglich die Bildung derselben durch einen Luftstrom zu befördern. Die Quantität, in welcher dieser Körper erhalten wurde, war sehr gering, der Schmelzpunct desselben aus verschiedenen Destillaten schwankte zwischen 30 und 97°. Die Verf. glauben, dass dieser feste Theil ein Gemisch von festen Säuren und neutralen Kohlenwasserstoffen ist. Der flüssig bleibende Hauptthe il des Destillats war wie beim ersten Versuch nur theilweise verseifbar und bestand also gröstentheils aus Zersetzungsproducten der Oelsäure. — Ein dritter Versuch wurde in derselben Weise wie der zweite ausgeführt, aber die Temperatur auf 250° gehalten. Das ölige Destillat war wasserklar, farb- und geruchlos und im wässrigen Theil waren nur Spuren fester Körper enthalten. Aus dem öligen Destillat schied sich nach längerem Stehen nicht das Geringste ab, es war vollkommen verseifbar, erstarrte bei + 4°, schmolz dann wieder bei + 14° und lieferte mit salpetriger Säure die bei 45° schmelzende Elaïdinsäure. Die Identität des Destillats mit der Oelsäure ist demnach unzweifelhaft. Diese destillirte Oelsäure verändert sich bei Berührung mit Sauerstoff nicht oder nur äusserst langsam, sie konnte in einem halb damit gefüllten, oft geöffneten Glase lange Zeit farb- und geruchlos aufbewahrt werden. Die Verf. glauben deshalb, dass diese Oelsäure sehr rein sei und dass die Veränderlichkeit der nicht destillirten Oelsäure von Beimengungen fremder Körper herrühre. Es folgt aus diesen Versuchen, dass die Oelsäure im Wasserdampfstrom von 250° unzersetzt destillirt werden kann und dass Alles, was Buff und Andere in Betreff der destillirten Oelsäure angeben, nur dann der Fall ist, wenn die Destillation bei zu hoher Temperatur ausgeführt wird.

---

**Ueber die Einwirkung von Natrium auf Aethylidenchlorür.** Von Bernhard Tollens. Gechlortes Chloräthyl, welches nach Beilstein identisch mit dem Aethylidenchlorür ist, wurde mit überschüssigem Natrium in zugeschmolzenen Röhren zuerst im Wasserbade, dann auf 180—200° erhitzt. Alle 3 Stunden wurden die Röhren geöffnet und das ausströmende Gas durch 3 Kugelapparate geleitet, von denen der erste mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung, der zweite mit Schwefelsäure und der dritte mit Brom gefüllt war. Im ersten Apparate bildete sich ein Niederschlag, dessen Eigenschaften vollständig mit dem Acetylenkupfer übereinstimmte, im Bromapparat sammelte sich ein Bromür an, welches nach gehöriger Reinigung alle Eigenschaften des Aethylenbromürs besass. Das aus dem Bromapparate entweichende Gas brannte mit kaum leuchtender Flamme und bestand aus einer Mischung von Wasserstoff mit einem kohlenstoffhaltigen Gase, wahrscheinlich Aethylwasserstoff. Da das Gas vor dem Eintritt in den Bromapparat mit schwach grün gesäumter Flamme brannte und beim Verbrennen über Silberlösung eine Trübung darin hervorbrachte, vermuthet der Verf., dass sich auch Vinylchlorür gebildet habe. Eine über Quecksilber aufgefangene Probe des Gases enthielt $15\frac{1}{2}$ Proc. Aethylen und 4 Proc. Acetylen. Die Entstehung des Acetylens und Vinylchlorürs erklärt der Verf. durch die Einwirkung von Natronhydrat, dessen Gegenwart kaum zu vermeiden sei. — Beim Erhitzen von Aethylidenchlorür mit Zink oder Kupfer auf 200° wurde viel Kohle ausgeschieden und eine grosse Menge Gas gebildet, welches der Hauptmasse nach aus Salzsäure bestand. Acetylen war in dem Gase nicht nachweisbar. Nach Carius geht das mit Phosphoroxybromid gemengte Aethylidenbromür beim Erhitzen auf 180° in Aethylenbromür über. Eine analoge Umwandlung des Aethylidenchlorürs in Aethylenchlorür konnte der Verf. durch Erhitzen des ersteren auf 215° nicht erzielen. (Ann. Ch. Pharm. 137, 311.)

---

**Ueber die Zersetzung der Dibromessigsäure mit Silberoxyd.** Von H. Debus. Der Verf. hat die Versuche von Perkin und Duppa wiederholt, um zu entscheiden, ob der aus der Dibromessigsäure entstehenden Säure die Formel $C_2H_2\Theta_3$ oder $C_2H_4\Theta_4$ zukomme und ob, im Falle dass die erstere Formel die richtige wäre, diese Säure mit der Glycolsäure identisch oder nur isomerisch sei[1]). Dibromessigsäure wurde mit Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Kalk bei gewöhnlicher Temperatur neutralisirt und das Kalksalz mit salpetersaurem Silber gefällt. Der weisse krystallinische Niederschlag wurde mit kaltem Wasser gewaschen, einige Minuten mit Wasser gekocht, vom ausgeschiedenen Bromsilber filtrirt und das saure Filtrat mit Silberoxyd neutralisirt. Das so erhaltene Silbersalz (monobromglycolsaures Silber) wurde beim Kochen mit Wasser ebenfalls zersetzt unter Abscheidung von Bromsilber und Bildung einer löslichen Säure, die mit Marmor neutralisirt beim Verdunsten ein in kleinen Prismen krystallisirendes Kalksalz lieferte, welches durch Krystallform, Löslichkeit (100 Th. Wasser von 18° lösen 0,719 Grm. dieses Salzes und 0,714 Grm. des aus Alkohol dargestellten glyoxylsauren Kalks) und Reactionen sich als völlig identisch mit dem glyoxylsauren Kalk erwies. Da der Verf. für die Glyoxylsäure die Formel $C_2H_2\Theta_3$ für die richtigere hält, drückt er die beiden obigen Zersetzungen durch die Gleichungen:

$$C_2HBr_2Ag\Theta_2 + H_2\Theta = \underset{\text{Bromglycolsäure}}{C_2H_3Br\Theta_3} + AgBr$$

$$C_2H_2BrAg\Theta_3 = C_2H_2\Theta_3 + AgBr$$

1) Wir glauben, dass diese Frage bereits seit längerer Zeit dadurch so gut wie entschieden ist, dass Geuther (Jahresber. 1864, 316) durch Erhitzen des Dichloressigäthers mit Wasser auf 120° eine mit der Glyoxylsäure völlig identische Säure erhielt. F.

aus. Der Verf. knüpft hieran eine sehr ausführliche Betrachtung über die Constitution einer Reihe von organischen Verbindungen. Der Raum unserer Zeitschrift und der Umstand, dass wesentlich neue Gesichtspuncte darin nicht enthalten sind, gestatten uns nicht diese wiederzugeben.

(Chem. Soc. J. 4, 17).

---

**Ueber die Entstehung der Unterschwefelsäure.** Von Dr. B. Rathke. Der Verf. hat früher (Jahresber. 1864, 143) gefunden, dass beim Lösen von Selen in schwefligsauren Alkalien unterschweflige und Unterschwefelsäure auftritt. Diese Bildungsweise der Unterschwefelsäure aufzuklären, ist dem Verf. jetzt gelungen. Es spaltet sich nämlich das selentrithionsaure Kali $KO,S_2SeO_5$ (s. diese Zeitschr. N. F. 1, 566) bei freiwilligen Zersetzungen, so bei dem Versuch, das reine Salz aus kaltem Wasser umzukrystallisiren, zum Theil in Selen und unterschwefelsaures Kali, während ein anderer, meistens der grössere Theil, in Selen, schwefelsaures Kali und schweflige Säure zerfällt. Die Bildung des unterschwefelsauren Kalis hängt jedoch von zufälligen Umständen ab, wahrscheinlich z. B. von der Temperatur, denn während es häufig in grosser Menge auftrat, wurde zuweilen nichts davon erhalten. Wird die Lösung des selentrithionsauren Kalis unter der Glocke über Schwefelsäure concentrirt, so dass die bei der Zersetzung sich bildende schweflige Säure nicht frei entweichen kann, so bildet sich nur schwefelsaures Kali.

(J. pr. Chem. 97, 56.)

---

**Neue Methode der qualitativen Analyse gasförmiger Kohlenwasserstoffe.** Von Berthelot. Die Bildung von Acetylen (s. diese Zeitschr. N. F. 2, 159) macht es ohne eudiometrische Hülfsmittel möglich, sofort ein Gemenge von Kohlenoxyd und Wasserstoff, von einem Gemenge von Wasserstoff mit kleinen Quantitäten von Sumpfgas oder irgend einem andern Kohlenwasserstoff scharf zu unterscheiden. Beide Gemenge liefern bei der Verbrennung Wasser und Kohlensäure, aber nur aus dem letzteren entsteht zugleich Acetylen. Dieses kann durch unvollständige Verbrennung bei Gegenwart von ammoniakalischer Kupferchlorürlösung, wie früher beschrieben, nachgewiesen werden, man kann aber auch durch das Gasgemenge 2—3 Minuten lang electrische Funken schlagen lassen und dann das Reagenz hinzubringen, worauf sofort und sehr deutlich die Acetylenreaction eintritt. Ein Gemenge von Kohlenoxyd und Wasserstoff liefert keine nachweisbare Spur von Acetylen, wenn es nur während einiger Minuten der Einwirkung des electrischen Funkens ausgesetzt wird, bei mehrstündiger Einwirkung aber und unter gewissen Bedingungen, auf die der Verf. später zurückkommen will, kann sich auch hieraus Acetylen bilden. Diese Methode giebt keine entscheidende Resultate, wenn der Wasserstoff mit Cyangas oder Schwefelkohlenstoff gemengt ist, aber dies sind Ausnahmsfälle.

(Bull. soc. chim. Fevr. 1866, 95.)

---

**Einige Bemerkungen über die Eigenschaften des Acetylens.** Von Demselben. Die Eigenschaften des Acetylens werden von verschiedenen Chemikern verschieden angegeben. Während der Verf. daraus mit Brom nur eine Verbindung $C_2H_2Br_2$ erhielt, soll es nach Réboul ein Tetrabromür liefern und nach H. Müller sogar von Brom gar nicht absorbirt werden. Alle diese Beobachtungen sind exact, aber der Grund der Verschiedenheit liegt nicht in einer Verschiedenheit des Acetylens, mit dem man arbeitete. Mit demselben Acetylen, aus Aetherdampf bereitet, kann man, wie der Verf. zeigt, willkürlich alle drei verschiedenen Reactionen erzielen. Leitet man das nicht vollständig gereinigte Gas in starkem Strom durch Brom, so dass Temperaturerhöhung stattfinden kann, so entsteht das Tetrabromür, wird dagegen das sehr sorgfältig gereinigte Gas langsam in Brom

unter Wasser geleitet und jede Temperaturerhöhung vermieden, so bildet sich das Dibromür und schüttelt man ziemlich reines Acetylen in einer Flasche mit flüssigem Brom, so bleibt es häufig mehrere Minuten lang mit dem Bromdampf gemengt, ohne dass Verbindung eintritt. Es ist deshalb leicht verständlich, dass das Acetylen, wenn es zumal mit vielen andern Gasen gemengt, in einem raschen Strom durch Brom geleitet wird, dieses ohne absorbirt zu werden, passiren kann. Aehnliche Verschiedenheiten zeigen sich bei der Einwirkung des Chlors. Meistens verpufft das Gasgemisch sofort, zuweilen aber dauert es mehrere Minuten, bis die Reaction eintritt. Diese Explosion tritt auch ein, wenn das Acetylen mit seinem mehrfachen Volum Wasserstoff oder Kohlensäure gemengt ist, sie findet statt sowohl bei Gegenwart von überschüssigem Chlor, wie bei Gegenwart von überschüssigem Acetylen, aber nicht im Dunkeln. Zuweilen aber, unter nicht genau bekannten Bedingungen, verbindet sich das Acetylen ohne heftige Reaction mit dem Chlor zu einem flüssigen Chlorür $C_2H_2Cl_2$.

(Bull. soc. chim. Fevr. 1866, 97.)

---

**Ueber Färbungen, welche durch verschiedene Lichtquellen bewirkt werden.** Von J. Nicklès. Bekanntlich sehen manche Körper bei Lampenlicht anders aus als bei Tage, *beleuchtet man sie aber mit Magnesiumlicht, so sehen sie so aus wie bei Tage.* Hierher gehört das Mangansuperchlorid, dessen ätherische Lösung bei Tage grün und Abends schwarz ist. — Beim Beleuchten durch eine Natriumflamme erscheinen mehrere grüne Körper, wie mangansaurer Baryt (Rosenstiel's Grün) schwarz. Aehnlich verhalten sich einige rothe Körper, wie Nitroprussidnatrium, Jodarsenik, Jodantimon, Eisenoxyd, Schwefelcyaneisen. (Compt. rend. 62, 91.)

---

**Harnstoff in der Kuhmilch.** Von J. Lefort. 8 Liter Molken wurden unter 100° bis zum Syrup eingedampft. Die nach dem Erkalten vom Milchzucker u. s. w. abgegossene Flüssigkeit versetzte man mit Alkohol von 85%, erwärmte und verdunstete das Filtrat im Wasserbade. Auf Zusatz von conc. Salpetersäure zum syrupförmigen Rückstande, schieden sich nach 48 Stunden Krystalle von salpetersaurem Harnstoff, gemengt mit Kalisalpeter ab. Durch Zerlegen mit kohlensaurem Baryt und Behandeln mit Alkohol, wurde daraus *Harnstoff* erhalten, der als solcher an seinem Verhalten gegen Salpetersäure und Quecksilberoxyd erkannt wurde. 8 Liter Molken, welche mehr wie 10 Liter frischer Milch entsprechen, lieferten 1½ Grm. salpetersauren Harnstoff. (Compt. rend. 62, 190.)

---

**Ueber eine Verbindung von Zinkoxyd mit Ammoniak.** Von Malaguti. Beim Ausbessern eines Abortes bemerkten Arbeiter einen mit glänzenden Puncten versehenen Ziegelstein. Die Puncte erwiesen sich als blassgelbe Krystalle, die von dem durch Schwefeleisen schwarz gefärbten Ziegelstein leicht abzulösen waren. Die Krystalle verloren beim Erhitzen Wasser und Ammoniak und hatten die Zusammensetzung $2ZnO.NH_3 + 6HO$. Der Verf. hat sich vergebens bemüht, diesen Körper künstlich nachzubilden.

(Compt. rend. 62, 413.)

---

**Ueber Schwefelcyan-Ammonium.** Von Fr. Clowes. Die Temperaturerniedrigung beim Lösen dieses Salzes in Wasser ist eine sehr beträchtliche. Nach einigen Versuchen des Verf.'s scheint die grösste Kälte einzutreten beim Auflösen des Salzes in dem gleichen Gewicht Wasser. Durch Lösen von 90 Grm. (1386 grains) Salz in dem gleichen Gewicht Wasser von 17°, sank die Temperatur der Lösung auf — 12° herab. (Chem. News 13, 76.)

---

**Ueber die Zusammensetzung des Wassers des rothen Meeres.** Von Robinet und J. Lefort. 1 Liter des in Suez geschöpften Wassers hinterliess 45,38 Grm. Rückstand. Das spec. Gew. des Wassers ist = 1,0306. 1 Liter Wasser enthält:

NaCl 30,30 Grm., KCl 2,88 Grm., MgCl 4,04 Grm., NaBr 0,06435 Grm., $CaO.SO_3$ 1,79 Grm., $MgO.SO_3$ 2,74 Grm., $NaOCO_2$,$NH_4Cl$ Spuren, zus. 41,81435.

Vergleicht man die in 100 Thln. Rückstand enthaltenen Bestandtheile, so zeigt sich, dass das rothe Meer genau dieselbe Zusammensetzung hat, wie das Mittelmeer:

| | Mittelmeer. | Rothes Meer. | Todtes Meer. |
|---|---|---|---|
| Cl | 52,98 | 50,33 | 65,78 |
| Br | 1,14 | 1,11 | 1,25 |
| Na | 31,15 | 30,92 | 11,22 |
| K | 7,00 | 3,33 | 3,71 |
| Ca | 1,18 | 1,16 | 5,67 |
| Mg | 3,62 | 3,54 | 12,59 |
| $SO_3$ | 6,42 | 6,35 | 1,05 |

(Compt. rend. 62, 436.)

---

**Bestimmung der Oelmengen in verschiedenen Pflanzenstoffen.** Von Ed. Münch. Der Verf. benutzte folgendes von W. Reuling angegebene Verfahren. In einer 36 Centim. langen, 18 Millim. weiten, unten zugeblasenen Röhre werden 5 Grm. der zu untersuchenden Substanz mit 25 Grm. Aether gelinde erwärmt, zugestopft und 6—8 Stunden unter öfterem Umschütteln ausgezogen. Der Stand des Aethers wird durch eine Marke angegeben, damit der verdunstete Aether wieder ersetzt werden kann. Man wägt dann 10 Grm. der klaren ätherischen Lösung ab, verdampft im Wasserbade und wägt den Rückstand. Die Differenz giebt das Gewicht des verdampften Aethers an. Man berechnet die gefundene Oelmenge auf die 25 Grm. des angewandten Aethers.

| | Oelgehalt. | | Oelgehalt. |
|---|---|---|---|
| Süsse Mandeln | 55,4% | Sem. Crotonis | 43,4% |
| Bittere „ | 52,0 | „ Ricini | 46,0 |
| Muskatnüsse | 40,6 | Baccae Lauri | 31,8 |
| Sem. Papav. alb. | 49,4 | Macis | 25,5 |
| „ Cannabis | 35,5 | Nuces Inglaudium | 64,8 |
| „ Cacao | 47,4 | „ Coryli avell. | 59,4 |
| „ Lini | 29,6 | Sem. Cardui Mariae | 20,8 |
| „ Napi | 43,4 | „ Gossypii | 18,4 |
| „ Sinapis | 31,8 | Ovi | 27,8 |
| „ Erucae | 28,2 | | |

(N. Jahrb. Pharm. 25, 8.)

---

**Nachweisung von Holzgeist im Weingeist.** Von J. Th. Miller. Man löst 1¼ Grm. $KO.2CrO_3$ in 11¼ Grm. HO, fügt 20 Tropfen conc. Schwefelsäure und 30 Tropfen des zu untersuchenden Alkohols hinzu. Nach 10 Minuten versetzt man die Flüssigkeit mit Kalkmilch bis zur alkalischen Reaction, filtrirt, wäscht und fällt die Flüssigkeit durch einen geringen Ueberschuss von Bleizucker. Das Filtrat wird bis auf 7½ Grm. eingekocht, dann mit einem Tropfen Essigsäure und etwas Silberlösung einige Minuten lang nahe beim Kochpuncte erhalten. Da eine Trübung der Flüssigkeit nicht nothwendig auf einen Gehalt an Holzgeist schliessen lässt, so giesst man das Probeglas aus, spült es mit reinem Wasser aus, füllt es mit destill. Wasser und sieht zu, indem man das Glas gegen weisses Papier hält, ob der untere Theil des Glases braun gefärbt ist. Im letzteren Fall enthält der Weingeist über 2% Holzgeist. (Ch. News. 12, 268.)

---

**Ueber die Zersetzung des Jodkaliums durch Säuren.** Von Payen. Versetzt man eine gesättigte Jodkaliumlösung mit 1/20 ihres Gewichtes an Essigsäure, Salpeter- oder Oxalsäure, so tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen bei Luftzutritt, eine Gelbfärbung ein durch freies Jod. Bei Luftabschluss findet diese Zersetzung der Jodkaliumlösung nicht statt. (Compt. rend. 62, 254.)

---

**Verflüchtigung des Kochsalzes.** Von G. J. Mulder. Im Widerspruch mit den Beobachtungen von J. Reichmann, dass bei der Erhitzung von Kochsalz mit Steinkohlen in einer Gasretorte keine Verflüchtigung des ersten stattfinde, hat der Verf. beobachtet, dass schon bei der Dunkelrothglühhitze eine bis zu 60% gehende Verflüchtigung des Kochsalzes Statt hat, wenn NaCl und Steinkohlen 5—6 Stunden lang auf dieser Temperatur erhalten werden, dass aber dabei eine Zersetzung und ungleichmässige Verflüchtigung der beiden Bestandtheile vor sich gehe, indem der Rückstand nach den Analysen chlorärmer und natriumreicher ist, als das ursprüngliche NaCl. Eine Bildung von $NaO,CO_2$ wurde dabei nicht beobachtet. (Scheikundige Verhandeliugen en Onderzoekingen van G. J. Mulder. 4, [1], 18.)

---

**Ueber die Carbonusninsäure.** Von O. Hesse. Der Verf. hat aus Usnea barbata Hoffm., einer Flechte, die sich bisweilen auf den Chinarinden findet, eine neue, von ihm Carbonusninsäure genannte Verbindung dargestellt. Die zerschnittene und mit Wasser eingequellte Flechte wurde mit Kalkhydrat gemischt und das Ganze mit verdünntem Weingeist übergossen. Aus der filtrirten Lösung schied sich auf Zusatz von wenig Salzsäure die neue Substanz in Krystallen ab. Diese wurde mit verdünntem Alkohol gewaschen, von Neuem mit Kalkhydrat und mässig starkem Alkohol behandelt und aus der abfiltrirten Lösung wieder mit Salzsäure gefällt. Nach ein- oder zweimaliger Behandlung mit Aether war sie vollkommen rein. Die Carbonusninsäure krystallisirt in wasserfreien, schwefelgelben Prismen, ist unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Alkohol und Aether (1 Th. erfordert bei 20° 334 Th. Aether). Von alkalischen ätzenden Lösungen wird sie leicht aufgenommen, aber daraus, namentlich aus der Kalklösung, durch Kohlensäure wieder abgeschieden. Mit Chlorkalk und Eisenchlorid zeigt sie keine erhebliche Färbung. Sie schmilzt bei 195,4° (corr.)[1]. Die Analyse ergab die Formel $C_{19}H_{16}O_8$, die sich von der Formel der Usninsäure nur durch ein Plus von $CO$ und ein Minus von $2H$ unterscheidet. Beim Kochen mit Alkohol entwickelt die Carbonusninsäure etwas Kohlensäure. Ihre Lösung in Barytwasser kann gekocht werden, ohne dass sich kohlensaurer Baryt abscheidet, dieses tritt aber nach kurzer Zeit ein, wenn die alkalische Lösung dem directen Sonnenlicht ausgesetzt wird. Betaorcin oder ein dem ähnlicher Körper entsteht bei dieser Reaction nicht, dagegen befindet sich in der Lösung das Barytsalz einer organischen Säure, die durch Salzsäure in krystallinischen Flocken gefällt wird und aus Aether in langen weissen Prismen krystallisirt. Der Verf. hält diese Säure für Everninsäure. (Ann. Ch. Pharm. 137, 241.)

---

1) Den Schmelzpunct der Usninsäure, aus einer einheimischen Usnea, auf dieselbe Weise wie die Carbonusninsäure dargestellt, fand der Verf. bei 201,8° (corr.).

---

# Ueber die Pyrophosphortriaminsäure.

Von J. H. Gladstone u. J. D. Holmes.

(Chem. Soc. J. 4, 1.)

Wird trocknes Ammoniak langsam in ein gut gekühltes Gefäss mit Phosphoroxychlorid geleitet, so verwandelt sich letzteres allmälig unter Absorption von 2 Mol. Ammoniak in eine weisse feste Masse, wird darauf das Gefäss in Wasser von 100° eingetaucht, so werden noch 2 weitere Mol. Ammoniak absorbirt, und auf Zusatz von Wasser scheidet sich jetzt ein unlösliches Amid ab, welches durch Waschen mit Wasser und etwas verdünntem Alkohol gereinigt werden kann. Die so erhaltene Substanz ist geschmacklos, röthet in feuchtem Zustande blaues Lackmuspapier, zersetzt die kohlensauren Salze und verbindet sich je nach den Umständen und der Natur der Metalle mit 1-, 2-, 3- oder 4-atomigen Basen zu Salzen, die alle, selbst die Alkalisalze, in Wasser unlöslich oder sehr wenig löslich sind. Wasser zersetzt die Substanz, selbst bei hoher Temperatur, nur langsam unter Bildung von Pyrophosphordiaminsäure. Verdünnte Salzsäure löst sie beim Kochen leicht unter Zersetzung in Phosphorsäure und Ammoniak, wobei Pyrophosphordiaminsäure als intermediäres Product auftritt. Heisse concentrirte Schwefelsäure löst sie augenblicklich und diese Lösung enthält ebenfalls Pyrophosphordiaminsäure. Die Analyse ergab für diese Verbindung, die der Verf. *Pyrophosphortriaminsaure* nennt, die Formel $P_2N_3H_7\Theta_4 = P_2(NH_2)_3H\Theta_4$. Sie entsteht nach der Gleichung

$$2\,(PCl_3\Theta + 4\,NH_3) + 2\,H_2\Theta = P_2N_3H_7\Theta_4 + 6\,HCl + 5\,NH_3$$

aber es bilden sich gleichzeitig andere intermediäre Producte.

*Salze. Silbersalze.* Das Salz $P_2N_3H_6Ag\Theta_4$ ist ein weisser gelatinöser Niederschlag, den salpetersaures Silber in der wässrigen Lösung der Pyrophosphortriaminsäure erzeugt. Besser und in grösserer Quantität erhält man das Salz, wenn man zu der in kaltem Wasser suspendirten Säure eine Lösung von salpetersaurem Silber hinzufügt. Es setzt sich dann ein flockiger körnig werdender Niederschlag ab, der weiss, amorph und unlöslich in Wasser ist. Verdünnte Salpetersäure oder Ammoniak ziehen etwas Silber daraus aus und hinterlassen das reine Salz. Von Salzsäure wird es sofort zerlegt. — Fügt man zu der wässrigen Lösung der Säure eine schwach ammoniakalische Lösung von salpetersaurem Silber, oder behandelt man das eben beschriebene Silbersalz mit einer solchen Lösung, so erhält man ein gelbes, schweres, körniges Salz von der Zusammensetzung $P_2N_3H_4Ag_3\Theta_4$ Dieses ist trocken ein orangegelbes Pulver. Verdünnte Salpetersäure oder Ammoniak verwandeln es sofort in das weisse einbasische Salz. Essigsäure, selbst concentrirte heisse, greift das gelbe Salz nur langsam an.

*Baryumsalze.* Das Salz $P_2N_3H_6BaO_4$ wurde durch Vermischen der Säure mit Chlorbaryumlösung und sorgfältiges Neutralisiren der frei werdenden Salzsäure mit Ammoniak dargestellt. Durch Salzsäure wird das Salz zersetzt. — Suspendirt man die freie Säure in überschüssiger ammoniakalischer Chlorbaryumlösung, so bildet sich das Salz $P_2N_3H_5Ba_2O_4$.

*Bleisalze.* Behandelt man die freie Säure mit einer Lösung von salpetersaurem Blei, so entsteht ein Gemenge der beiden Salze $P_2N_3H_6PbO_4$ und $P_2N_3H_5Pb_2O_4$. Macht man aber die Lösung mit Salpetersäure entschieden sauer, so erhält man das reine einbasische Salz. — Das zweibasische Salz entsteht als weisser körniger Niederschlag, wenn man die Säure in Wasser suspendirt und einen Ueberschuss einer concentrirten schwach sauren Lösung von essigsaurem Blei hinzufügt. Diese Verbindung wird durch Jodkalium nicht gelb gefärbt, wenn man nicht zugleich Salzsäure hinzusetzt. — Erwärmt man die Säure mit basisch essigsaurem Blei, so entsteht das Salz $P_2N_3H_4Pb_3O_4$.

*Thalliumsalz.* Pyrophosphortriaminsäure giebt beim Behandeln mit salpetersaurem Thallium eine schwere, weisse Verbindung, die durch ziemlich concentrirte Salpetersäure leicht zersetzt wird.

*Kupfersalze.* Mit schwach saurer Lösung von salpetersaurem Kupfer giebt die Säure eine hellblaue Verbindung, die etwas mehr Kupfer als das einbasische Salz enthielt. Das Salz $P_2N_3H_5Cu_2O_4$ entsteht, wenn die Säure einige Zeit mit einer Lösung von essigsaurem Kupfer digerirt wird oder wenn man die Säure in die Lösung eines Kupfersalzes in kohlensaurem Ammoniak einträgt. Es ist ein grünes, in Ammoniak unlösliches Pulver.

Das *Zinksalz* und das *Cadmiumsalz* sind weiss.

*Eisensalz.* Beim Digeriren der Säure mit Eisenvitriollösung entsteht ein graugelbes, in verdünnten Säuren unlösliches Salz $P_2N_3H_6FeO_4$. Ein Eisenoxydsalz konnte der Verf. nicht erhalten.

*Kobaltsalz.* Wird die Säure mit einer schwach ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Kobalt digerirt, so entsteht eine schön violette Verbindung $P_2N_3H_5Co_2O_4$, welche von verdünnter Salzsäure nicht und von verdünnter Schwefelsäure nur langsam zersetzt wird.

Das *Nickelsalz* ist grün, das *Mangansalz* gelblich, das *Chromsalz* grün. Das *Magnesiumsalz* wurde durch Erwärmen der Säure mit einer ammoniakalischen Magnesialösung dargestellt. Es schien ein Gemisch von einbasischem mit zweibasischem Salz zu sein.

*Kalizalz.* Pyrophosphortriaminsäure zersetzt kohlensaures Kali, ohne sich darin zu lösen. Das weisse, fast unlösliche Salz $P_2N_3H_6KO_4$ wird durch Säuren leicht zersetzt.

*Ammoniumsalz* $P_2N_3H_6(HN_4)O_4$. Es ist ebenfalls sehr wenig löslich.

*Quecksilbersalz* $P_2N_3H_3Hg_4O_4$. Wird die Säure mit rothem Quecksilberoxyd gekocht, so verliert dieses seine Farbe und bildet ein weisses, in verdünnter Salpeter- oder Salzsäure unlösliches Salz. Es ist ein schweres, weisses körniges Pulver, welches sich gelb und unter

Umständen dunkel färbt, wenn es dem Licht ausgesetzt wird. Jodkalium färbt es zuerst scharlachroth und löst es dann auf.

*Platinsalz* $P_2N_3H_3Pt''_2\Theta_4$. Wird die Säure mit einer wässrigen Lösung von Platinchlorid behandelt, so entsteht eine gelbliche Verbindung, welche sich vollständig zersetzt, wenn sie bei Gegenwart der frei gewordenen Salzsäure mit Wasser gewaschen wird. Man kann sie indess ohne Zersetzung mit Alkohol auswaschen und dann wirkt Wasser nicht im geringsten darauf ein. Die Darstellung eines *Goldsalzes* gelang nicht.

Es ist oben für die Pyrophosphortriaminsäure die rationelle Formel $P_2(NH_2)_3H\Theta_4$ angegeben. Man kann diese Formel aber auch $P_2H_4\left\{\begin{matrix}\Theta_4\\(NH)_3\end{matrix}\right.$ schreiben, welche in grösserer Uebereinstimmung mit der Formel der Pyrophosphorsäure $P_2H_4\Theta_7$ steht und zugleich anzeigt, dass 4 Atome Wasserstoff eine andere Stellung als die 3 übrigen haben.

## Synthese des Chlorthionyls.

Von A. Würtz.

(Compt. rend. 62, 460.)

*Chlorthionyl* bildet sich bei der Einwirkung von *unterchloriger Säure* auf *Schwefel:* $S + Cl_2\Theta = S\Theta.Cl_2$. Man leitet zu diesem Zweck den Dampf der wasserfreien unterchlorigen Säure in auf — 12° abgekühlten *Chlorschwefel* $SCl_2$, in welchem Schwefel suspendirt ist. Man unterbricht die Operation ehe noch aller Schwefel verschwunden ist und trennt die ansehnliche Menge des bei 78° siedenden Chlorthionyls durch fractionirtes Destilliren von dem bei 139° siedenden Chlorschwefel. Das reine Chlorthionyl ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, von einem heftigen Geruch, der an schweflige Säure und Chlorschwefel erinnert. Es siedet bei 78° bei 746 Millim. In Wasser sinkt es unter und zerfällt sehr rasch in HCl und $SO_2$. Die wasserfreie unterchlorige Säure wirkt so heftig auf Schwefel, dass beim Einstreuen desselben in die Säure Explosion eintritt. Chlorthionyl bildet sich auch in kleiner Menge, wenn man $Cl_2\Theta$ über stark abgekühlten Schwefel oder in eine Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff leitet. Bei diesen Reactionen bildet sich stets Chlorschwefel. Diese Versuche sind übrigens nicht ohne Gefahr. Der Verf. stellte sie anfangs so an, dass erst $Cl_2\Theta$ condensirt und durch einen raschen $\mathrm{C}\Theta_2$-strom die Säure über den Schwefel geleitet wurde. Die $Cl_2\Theta$ zersetzt sich aber schon nach einigen Stunden. Die flüssige, auf —12° abgekühlte Säure verpufft nicht, sondern zersetzt sich nach einigen Secunden unter lebhaftem Aufwallen. Der Dampf der Säure explodirt schon durch die geringsten Umstände, wie bereits Pelouze fand, mit der grössten Heftigkeit.

## Weitere Mittheilung über neue Derivate des Azotoluid.

Von Alexander Werigo.

(Fortsetzung der Notiz, Jahrg. 1865, 631.)

Ich habe zunächst die Einwirkung von Silbernitrat und Natriumhydrat auf den früher beschriebenen Körper $C_{14}H_{20}N_2Br_4$ studirt.

Die heisse concentrirte wässrige Lösung wurde mit der zur Abscheidung der Hälfte des Bromgehaltes genau nöthigen Menge Silbernitratlösung versetzt. Beim Erkalten schied die vom Bromsilber abfiltrirte Lösung farblose und durchsichtige, lange nadelförmige Krystalle aus, deren Menge durch Verdunsten der Mutterlauge noch beträchtlich vermehrt werden konnte. Dieselben sind ein Nitrat, lösen sich in Wasser und Alkohol leicht auf, werden aber durch Aether aus der alkoholischen Lösung abgeschieden. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirbar, zersetzen sie sich bei geringer Steigerung der Temperatur plötzlich unter Ausstossung eines weissen Rauches und Hinterlassung einer theerigen Kohle.

Aus einer Verbrennung mit Bleichromat und zwei übereinstimmenden Brombestimmungen ergab sich die Formel $C_{14}H_{20}N_4Br_2O_6$, so dass die Entstehung der Verbindung nach folgender Gleichung vor sich geht:

$$C_{14}H_{20}N_2Br_2.Br_2 + 2\,AgNO_3 = C_{14}H_{20}N_2Br_2(NO_3)_2 + 2\,AgBr$$

Die Bromsilberabscheidung beim Erhitzen mit Salpetersäure von 1,34 sp. Gew. unter Zusatz von Silbernitrat erfolgte erst oberhalb einer Temperatur von 130°.

Wurde die wässrige Lösung der ursprünglichen Bromverbindung bis zum Verschwinden der sauren Reaction mit Natriumhydrat versetzt, so entstand ein weisser krystallinischer Niederschlag, der mit Wasser ausgewaschen, abgepresst und über Schwefelsäure getrocknet wurde. War wegen Missfarbigkeit des Niederschlages eine Reinigung nöthig, so geschah diese leicht durch Lösen in Alkohol und Ausfällen durch Wasser. Ich erhielt den Körper auf diese Weise in Gestalt ziemlich langer farbloser Nadeln, welche in kaltem Wasser sehr schwer, leicht in Aether und äusserst leicht löslich in Alkohol sind. Beim Erhitzen mit Wasser schmilzt der Körper zu einem farblosen Oele, von welchem sich eine geringe Menge löst, so dass beim Erkalten anfangs Tröpfchen, später nadelförmige Krystalle ausgeschieden werden. Die Lösungen reagiren weder auf Lackmus noch Curcuma. Der Schmelzpunct der trocknen Verbindung wurde zu 57,5 gefunden.

Die Brombestimmung nach der älteren Carius'schen Methode wollte auffallender Weise nicht recht gelingen, da Salpetersäure von 1,34 sp. Gew., in Gegenwart von Silbernitrat selbst bei 180° keine vollständige Oxydation bewirkte. Beim Erkalten schieden sich stets

blättrige Krystalle eines in Wasser leicht, in Salpetersäure schwer löslichen Körpers aus und die abgeschiedene Bromsilbermenge gab einen um ungefähr 2% zu geringen Bromgehalt. Drei übereinstimmende Verbrennungen mit Bleichromat ergaben indessen zweifellos die Formel $C_{14}H_{18}N_2Br_2$.

Ich habe noch zu bemerken, dass die früher erwähnte, beim Einleiten von Chlor in eine unreine ätherische Azotoluidlösung entstehende Chlorverbindung dem Bromür durchaus entspricht, indem ihr nach mehreren völlig übereinstimmenden Verbrennungen die Formel $C_{14}H_{20}N_2Cl_4$ zukommt. Auch aus diesem Körper fällt Silbernitrat nur die Hälfte des Chlors als Chlorsilber aus.

Die in Vorstehendem mitgetheilten Resultate meiner noch weiter fortzusetzenden Beobachtungen ergeben, dass das ursprüngliche Bromür das Hydrobromür eines eigenthümlichen Diamides ist, so dass zwischen diesem und seinen Salzen folgende Beziehungen bestehen:

$$C_{14}H_{18}Br_2N_2$$
$$C_{14}H_{18}Br_2N_2.2HBr$$
$$C_{14}H_{18}Br_2N_2.2HNO_3$$

und dass zweifelsohne ein entsprechender Körper von der Formel

$$C_{14}H_{18}Cl_2N_2$$

existirt, dessen Dihydrochlorür:

$$C_{14}H_{18}Cl_2N_2.2HCl$$

die analysirte Verbindung ist.

Universitätslaboratorium in Zürich, Ende Januar 1866.

---

## Ueber chemische Massenwirkung.[1])

Von Anton Chizinski.

(De vi quam quantitas exerceat in affinitates chemicas Diss. inaug. Vratisl. 1866.)

Der Verf. hat auf Anregung von Dr. Lothar Meyer in dessen Laboratorium eine Untersuchung über chemische Massenwirkung angestellt. Er bestimmte die Quantitäten Kalk und Magnesia, welche aus den mit einer gewissen, relativ geringen Menge von gewöhnlicher dreibasischer Phosphorsäure gemischten Lösungen von Chlorcalcium und Chlormagnesium-Chlorammonium auf Zusatz von Ammoniak gefällt wurden.

Er fand, dass die Zusammensetzung des stets sowohl Kalk als Magnesia enthaltenden Niederschlages nicht merklich beeinflusst wurde

1) O = 16; Ca = 40; Mg = 24.

von der Gegenwart grösserer Quantitäten Wasser (also von der Concentration), noch auch von der zugesetzten Quantität von Ammoniak. Die Zusammensetzung desselben war dagegen wesentlich abhängig von den vorhandenen Mengen von Chlorcalcium und Chlormagnesium. Wird in einer Reihe von Versuchen auf eine und dieselbe Quantität Phosphorsäure stets dieselbe Menge Chlormagnesium, aber wechselnde Mengen Chlorcalcium zugesetzt, so nimmt mit wachsendem Kalkgehalt der Lösung auch der Kalkgehalt der Niederschläge zu. Umgekehrt wächst der Gehalt der Niederschläge an Magnesia, wenn diese in der Lösung vermehrt, das Kalksalz aber und die Phosphorsäure constant gehalten wird.

Die Aenderungen in der Zusammensetzung der Niederschläge geschehen nicht, wie dies Debus aus seinen Versuchen über die Verwandtschaft der Kohlensäure zu Kalk und Baryt[1]) glaubte schliessen zu dürfen, sprungweise nach einfachen stöchiometrischen Verhältnissen, sondern *allmählich und stetig*. Der Gehalt der Niederschläge an einer der Basen wächst, wenn diese in der Lösung vermehrt wird, jedoch nicht, wie Berthollet lehrte, proportional dieser Vermehrung; vielmehr zeigt sich die Zusammensetzung des Niederschlages in ziemlich complicirter Weise variabel mit der Zusammensetzung der Lösung.

Sind in der Lösung äquivalente Mengen von Calcium und Magnesium enthalten, so wird mehr Kalk als Magnesia gefällt. Man darf also annehmen, der Kalk habe caeteris paribus eine grössere Verwandtschaft zur Phosphorsäure als die Magnesia. Je nachdem aber bei äquivalenten Mengen beider Basen in der Lösung, die Masse beider im Verhältniss zur Phosphorsäure grösser oder kleiner ist, variirt abermals die Zusammensetzung des Niederschlages. Enthält die Lösung auf 1 Mol. Phosphorsäure ($H_3PO_4 = 98$) nur 1 Mol. von jeder Base (also $1\,CaCl_2 = 110{,}92$ und $1\,MgCl_2 = 94{,}92$), so überwiegt im Niederschlage der Kalk nur wenig die Magnesia; die Summe beider beträgt nicht ganz 3 Aequivalente (1 Aequ. = $\frac{1}{2}$ Atom der zweiwerthigen Metalle). Der Niederschlag muss daher etwas phosphorsaure Ammoniak-Magnesia enthalten. Vermehrt man die Mengen der Basen in der Lösung, so nimmt in den Niederschlägen die Magnesia erst ab und dann wieder zu, der Kalk dagegen nimmt fortwährend sehr bedeutend zu, bis bei Anwendung von $10\,CaCl_2$ und $10\,MgCl_2$ auf $1\,H_3PO_4$ die Niederschläge 3 Aeq. Kalk und 1,1 Aeq. Magnesia, also in Summa mehr als 4 Aeq. Basis enthalten. Diese Niederschläge sind basische Phosphate, analog dem Wagnerit und Apatit, nur dass sie kein Chlor (resp. Fluor), sondern statt dessen Sauerstoff enthalten.

Kommt in den Lösungen auf 1 Mol $H_3PO_4$ stets 1 Mol. $MgCl_2$, lässt man aber die Menge des Kalksalzes in den verschiedenen Versuchen von 1 auf 10 Mol. wachsen, so wächst nicht nur der Kalkgehalt der Niederschläge, während die Magnesia abnimmt, sondern es

1) Ann. Ch. Pharm. 75, 103; 86. 156; 87, 238.

steigt auch die Summe beider Basen von weniger als drei auf mehr als vier Aequivalente auf je 1 Mol. Phosphorsäure.

Lässt man dagegen in den Lösungen den Kalkgehalt constant (1,5 Mol. = 3 Aeq.) und lässt das Magnesiasalz zunehmen von 1 auf je 1 Mol. $H_3PO_4$, so nimmt nicht nur der Kalkgehalt des Niederschlages ab, während die Menge der Magnesia zunimmt, sondern es fällt auch die Summe der Basen von drei auf wenig mehr als zwei Aequivalente. Bei 10 Mol. $MgCl_2$ in der Lösung ist der Niederschlag fast reine phosphorsaure Ammoniakmagnesia mit sehr wenig Kalkgehalt.

Durch Vergleichung der erwähnten Versuche von Debus mit den eigenen findet der Verf., dass jene ganz ähnliche Resultate ergeben wie diese, und dass die aus denselben von Debus selbst gezogenen Folgerungen zum grossen Theil nicht als erwiesen können betrachtet werden.

---

## Ueber die Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs auf Phtalsäure.[1])

Von Born.

Phtalsäure, in wässriger Lösung mit Natriumamalgam behandelt, erfährt nach mehrtägiger Einwirkung eine Umwandlung, die wahrscheinlich in einer directen Addition von $H_2$ besteht.

Die neu gebildete Säure $C_8H_8O_4$ krystallisirt aus wässriger Lösung gut, ist in Wasser, Alkohol und Aether ziemlich leicht löslich und unterscheidet sich von der Phtalsäure leicht dadurch, das einerseits ihre Bleisalze in verdünnter Essigsäure leicht löslich sind, andrerseits das Silbersalz sich beim Erwärmen unter Ausscheidung eines schönen Silberspiegels zersetzt. Auch Quecksilberchlorid wird beim Kochen mit der Säure zu Chlorür reducirt. Ihre Salze mit metallischer Basis haben sich, soviel deren bis jetzt untersucht sind, mit Ausnahme der oben genannten, alle als ziemlich leicht löslich erwiesen.

Erhitzt man die Säure mit verdünnter Salpetersäure, so bildet sich ein gelber, bei höherer Temperatur heftig detonirender Körper, was auf eine leichte Vertretbarkeit des Wasserstoffs deutet. Bromwasser wird sofort unter gelinder Erwärmung entfärbt und beim Verdampfen bleibt eine bräunlich gefärbte Masse zurück, deren Natur noch nicht näher untersucht ist.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

(Eingesandt am 26. März 1866.)

---

1) C = 12; O = 16.

---

## Ueber das Cumol des Steinkohlentheers.

Von J. Fritzsche.

(Briefliche Mittheilung an B.)

Ihr *Cumol* enthält einen mit *Pikrinsäure* verbindbaren, ihm selbst aber fremden Körper, dessen Anwesenheit sich sogleich beim Uebergiessen von Pikrinsäure damit, durch das Zusammenbacken der Letzteren in Folge einer oberflächlichen Bildung nadelförmiger Krystalle, zu erkennen giebt. Ich nahm auf 5 Grm. Cumol 1 Grm. Pikrinsäure, welche sich beim Erwärmen vollkommen löste. Aus dieser Lösung schied sich beim Erkalten eine reichliche Krystallisation von gelben Nadeln aus, ganz denen ähnlich, welche ich früher direct in grosser Menge aus einem bei 150° siedendem Steinkohlenöle erhalten hatte. Die auf einem Filter gesammelten und zwischen Papier getrockneten Nadeln wurden in einer Retorte mit Wasser und einigen Tropfen Ammoniak der Destillation unterworfen, und gaben dabei *ein in Wasser untersinkendes Oel* von naphtalinähnlichem Geruche, in welchem ich jedoch kein Naphtalin nachweisen konnte. Leider habe ich die Menge der Krystalle nicht bestimmt, was mir einen Anhalt für die Menge des schweren Oeles hätte geben können, dessen Gewichtsbestimmung ich seiner kleinen Menge wegen unterlassen musste. Ein ganz gleiches Resultat erhielt ich in den rückständigen 4 Grm. des Cumols, in denen ich 0,5 Grm. Pikrinsäure löste, nur schien mir das mit dieser geringen Menge erhaltene Oel etwas dickflüssiger zu sein. Die von beiden Versuchen übrig gebliebenen Flüssigkeiten betrugen 7 Grm. und als ich in ihnen noch 1 Grm. Pikrinsäure löste, fand beim Erkalten eine nochmalige Ausscheidung nadelförmiger Krystalle statt, aus der noch eine kleine Menge eines schweren Oeles erhalten wurde. Es waren nun noch 5 Grm. Pikrinsäurelösung nachgeblieben, in denen wiederum 1 Grm. Pikrinsäure gelöst wurde, aus dieser Lösung aber schoss nun unverbundene Pikrinsäure an, und nur als die Flüssigkeit in die Kälte gestellt wurde, schieden sich noch einige wenige Nadeln aus. Die Verbindung in compacten monoklinoedrischen Krystallen, welche in meiner in den Comptes rendus gedruckten Notiz beschrieben ist, konnte ich aus Ihrem Cumol nicht erhalten. Daraus folgt nun, dass der Körper, den ich von Ihnen unter der Bezeichnung: *Cumol aus Steinkohlenöl*[1]) erhalten habe, kein reines Cumol ist, sondern ein Gemenge aus wenigstens *zwei* ganz verschiedenen Substanzen, deren eine durch Pikrinsäure abscheidbare schwerer als Wasser ist. Der mit Pikrinsäure nicht verbindbare Theil Ihres Cumols, den ich aus dem

---

1) Das Herrn Staatsrath v. Fritzsche übersandte Cumol war nicht aus der Schwefelsäure-Verbindung abgeschieden, sondern nur durch Fractioniren von Theeröl gewonnenes Cumol (Vergl. diese Zeitschr. N. F. 1, 277).
B.

Rest der Auflösung durch Destillation mit Wasser und Ammoniak wieder abschied, und aus welchem der grösste Theil Ihres Präparates besteht, zeigte in einem Reagenzglase, wenn die heissen Dämpfe das (Geissler'sche) Thermometer bis zur Höhe der Quecksilbersäule umspülten, einen Kochpunct von 164°.

---

# Ueber einige neue Substitutionsproducte[1]) des Benzols.

Von Peter Griess.

## I.

Unterwirft man das Platinsalz des Diazobrombenzols, mit Soda gemengt, der trocknen Destillation, so entsteht, wie ich früher gezeigt habe[2]), Chlorbrombenzol: $C_6H_4BrCl$. Eine Verbindung von gleicher Zusammensetzung erhielt ich aus dem Perbromid des Diazochlorbenzols beim Kochen mit Alkohol. Man kann diese beiden Reactionen in folgender Weise versinnlichen:

$$\text{I.}\quad \underbrace{C_6H_3BrN_2,HClPtCl_2}_{\text{Platinsalz des Diazobrombenzols}} = \underbrace{C_6H_3BrHCl}_{\text{Chlorbrombenzol}} + N_2 + Pt + Cl_2$$

$$\text{II.}\quad \underbrace{C_6H_3ClN_2,HBr,Br_2}_{\text{Perbromid des Diazochlorbenzols}} = \underbrace{C_6H_3ClHBr}_{\text{Bromchlorbenzol}} + N_2 + Br_2$$

Der wesentliche Unterschied beider Zersetzungsgleichungen besteht also darin, dass nach I, die Gruppe $C_6H_3BrN_2$, zwei Atome Stickstoff gegen HCl austauscht, während nach II, in $C_6H_3ClN_2$, zwei Atome Stickstoff durch HBr ersetzt werden.

Die Frage, ob diese beiden, nach den zwei verschiedenen Methoden erhaltenen Verbindungen identisch sind oder nur isomer, hatte ich bisher unentschieden gelassen. Ich habe mich jetzt überzeugt, dass das erstere der Fall ist: beide Körper zeigen dieselbe Krystallform und genau denselben Schmelzpunct — 65°.

Es scheint mir hieraus mit Sicherheit hervorzugehen, dass von den 6 Atomen Wasserstoff des Benzols wenigstens 2 dieselbe Bedeutung haben, und dass demnach die früher von mir aufgestellte Regel[3]): „Werden in dem Benzol 2 Atome Wasserstoff durch 2 verschiedene Elemente oder Atomgruppen vertreten, so sind die entstehenden Substitutionsproducte verschieden, je nach der Reihenfolge, in welcher man

1) C = 12; O = 16.
2) Philos. Transact. 1864, 3, 703.
3) ebendaselbst 714.

die Einführung dieser Elemente oder Atomgruppen bewirkt" — keine allgemeine Gültigkeit hat.

Ich kann das eben Gesagte noch durch einige weitere Beispiele unterstützen. Wie ich ebenfalls früher schon mitgetheilt[1] habe, bildet sich bei Einwirkung von kochendem Alkohol auf das Perbromid des Diazojodbenzols, Bromjodbenzol: $C_6H_4JBr$, welches in weissen bei 90° schmelzenden Blättchen krystallisirt. Ich habe jetzt gefunden, dass diese Verbindung auch aus dem Diazobrombenzol dargestellt werden kann. Vermischt man nämlich die Salpetersäure-Verbindung des letztern in wässriger Lösung mit Jodwasserstoffsäure, so tritt sofort eine heftige Stickgasentwicklung ein, und zu gleicher Zeit wird ein fester Körper abgeschieden, der nach genügender Reinigung mit dem auf oben erwähnte Art erhaltenen Bromjodbenzol in jeder Beziehung übereinstimmte.

Nachstehende Gleichungen versinnlichen diese beiden Bildungsweisen:

$$\underbrace{C_6H_3JN_2,HBr,Br_2}_{\text{Perbromid des Diazojodbenzols}} = \underbrace{C_6H_3JHBr}_{\text{Bromjodbenzol}} + Br_2 + N_2$$

$$\underbrace{C_6H_3BrN_2,NHO_3}_{\text{Nitrat des Diazobrombenzols}} + HJ = \underbrace{C_6H_3BHJ}_{\text{Jodbrombenzol}} + NHO_3 + N_2$$

Erhitzt man das mit Soda gemengte Platinsalz von Diazojodbenzol ($C_6H_3JN_2,HClPtCl_2$), so destillirt Chlorjodbenzol ($C_6H_4JCl$), das schon im Retortenhalse zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Aus Alkohol umkrystallisirt bildet es meist glänzende Blättchen. Eine gleich zusammengesetzte Verbindung, welche ich durch Einwirkung von HJ auf Salpetersäure-Diazochlorbenzol ($C_6H_3ClN_2,NHO_3$) dargestellt habe, ist mit der vorigen wiederum identisch.

(Eingesandt am 26. März 1866.)

---

## Ueber Kreatinin und Kreatin.

Von C. Neubauer.

(Ann. Ch. Pharm. 137, 288.)

Der Verf. bestätigt die Angabe von Nawrocki (diese Zeitschr. N. F. 2, 53), dass das Kreatin schon beim Verdunsten seiner wässrigen Lösung im Wasserbade theilweise in Kreatinin übergehe.

1. *Einwirkung von Aetzbaryt auf Kreatinin.* Reines Kreatinin wurde mit der anderthalbfachen Menge reinen Aetzbaryts und einer zur Lösung in der Hitze genügenden Wassermenge in zugeschmol-

---

1) ebendaselbst 707.

zenen Röhren 12—18 Stunden auf 100° erhitzt, darauf die nach Ammoniak riechende Flüssigkeit vom ausgeschiedenen kohlensauren Baryt abfiltrirt, zur Verjagung des freien Ammoniaks eine Zeit lang im Wasserbade erhitzt und der gelöste Baryt vorsichtig mit Schwefelsäure ausgefällt. Das Filtrat wurde im Wasserbade ziemlich weit concentrirt, darauf noch etwas verdünnte Schwefelsäure hinzugesetzt und zum Krystallisiren über Schwefelsäure gesetzt. Es schoss eine ziemliche Menge glasheller, zum Theil gut ausgebildeter Krystalle an und es blieb zuletzt ein syrupdicker Rückstand, der auch unter der Luftpumpe nicht krystallisirte, sondern zu einer zähen amorphen Masse eintrocknete. Die Krystalle wurden zweimal aus Wasser umkrystallisirt. Sie sind in Wasser und Weingeist leicht löslich und werden aus letzterer Lösung durch Aether nicht gefällt. Ihre conc. wässrige Lösung reagirt schwach sauer und wird durch Chlorbaryum, essigsaures Blei, salpetersaures Silber, Chlorcalcium und Chlorzink nicht gefällt. Die Krystalle schmelzen bei 145° und sind unzersetzt flüchtig. Mit Baryt gehen sie keine Verbindung ein, wohl aber mit Silber- und Quecksilberoxyd. Beim Verdunsten mit Salzsäure blieb der Körper chlorfrei und unverändert zurück. Die Analyse ergab die Formel $C_4H_6N_2O_2$. Die Bildung dieses Körpers erfolgte demnach nach der Gleichung

$$C_4H_7N_3O + H_2O = C_4H_6N_2O_2 + NH_3,$$

er ist homolog mit dem Hydantoïn (Glycolylharnstoff) von Baeyer und muss als *Methylhydantoïn* $N_2\begin{cases}CO\\C_2H_2O\\CH_3,H\end{cases}$ betrachtet werden. Wahrscheinlich wird das von Strecker aus Glycocoll und Cyanamid dargestellte, dem Kreatinin homologe Glycocyamidin $C_3H_5N_3O$, bei gleicher Behandlung das Hydantoïn selbst geben und nach den Versuchen von Heintz (diese Zeitschr. N. F. 1, 70) ist es ferner wahrscheinlich, dass beim Erhitzen von Sarkosin mit Harnstoff sich Methylhydantoïn bilden wird.

*Methylhydantoïnsilber* $C_4H_5AgN_2O_2$. Eine mässig concentrirte erhitzte Lösung von Methylhydantoïn löst erhebliche Mengen von frisch gefälltem Silberoxyd auf und aus der heiss filtrirten alkalisch reagirenden Lösung scheidet sich die Silberverbindung in dünnen, lanzettlichen, zu Drusen und Sternen gruppirten Blättern ab. Durch Einwirkung von Jodäthyl auf diese Verbindung lässt sich das Silber nicht durch Aethyl ersetzen.

*Methylhydantoïnquecksilber* bildet kleine zu Drusen und Warzen vereinigte Krystalle, die in Wasser sehr leicht löslich sind und beim Eindampfen ihrer Lösung in der Wärme unter Abscheidung von metallischem Quecksilber zersetzt werden.

2. *Einwirkung von Aetzbaryt auf Kreatin.* Nach Liebig zersetzt sich das Kreatin mit Aetzbaryt in Sarkosin und Harnstoff, aber Liebig erwähnt auch, dass sich aus der alkoholischen Lösung, aus der das schwefelsaure Sarkosin herauskrystallisirt ist, nach dem Ver-

setzen mit Wasser, Neutralisiren mit kohlensaurem Baryt und Abdampfen noch Krystalle bilden, welche nicht Sarkosin sind. Alle von Liebig für diese Krystalle angegebenen Eigenschaften stimmen vollständig mit denen des *Methylhydantoïns* überein und der Verf. hat sich durch Wiederholung des Versuchs, durch die Analyse der freien Verbindung sowohl, wie der Silberverbindung überzeugt, dass dieses Nebenproduct in der That nichts Anderes als Methylhydantoïn ist.

Ueber die bei der Einwirkung von Aetzbaryt auf Kreatinin sich gleichzeitig bildende Säure, die unter der Luftpumpe zu einer firnissähnlichen Masse eintrocknete, konnte der Verf. keinen Aufschluss erhalten, da auch die Salze derselben nicht krystallisirten.

3. *Verbindungen des Kreatins mit Metallsalzen. Kreatin-Chlorcadmium* $C_4H_9N_3O_2 + CdCl_2 + 2H_2O$. Trägt man in eine concentrirte, säurefreie, etwa 50° warme Chlorcadmiumlösung so lange Kreatin, als dieses sich noch löst, so krystallisirt meistens zuerst ein Theil des Kreatins unverbunden wieder aus. Filtrirt man davon ab und verdunstet das Filtrat über Schwefelsäure, so erhält man das Kreatin-Chlorcadmium in grossen farblosen Krystallen, die an der Luft nicht verwittern, bei 100° aber unter Verlust des Krystallwassers zerfallen. In heissem Wasser lösten sie sich leicht, aber unter Zersetzung auf, denn aus der ziemlich concentrirten heissen Lösung krystallisirt beim Erkalten reines Kreatin und nach weiterem Verdunsten das Chlorcadmium mit nur geringen Mengen von Kreatin-Chlorcadmium.

*Kreatin-Chlorzink* $2(C_4H_9N_3O_2) + ZnCl_2$ lässt sich wie die Chlorcadmiumverbindung darstellen und bildet kleine Krystalle, die sich gegen Wasser wie die Cadmiumverbindung verhalten.

Aehnliche Verbindungen liefert das Kreatin mit Chlorkupfer und auch mit salpetersaurem Quecksilberoxyd.

---

## Ueber die Terpene.

Von G. Hirzel.

Das *Terpentinöl* liefert bei der Oxydation, wie Xylol, Terephtalsäure. Man könnte demnach beiden eine analoge Constitution zuschreiben und etwa das Terpentinöl in gleicher Weise von einem Kohlenwasserstoff $C_6H_8$ ableiten, wie das Xylol vom Benzol. Von diesem Gesichtspunct ausgehend erscheint die Anzahl der theoretisch möglichen Isomeren $C_{10}H_{16}$ eine sehr beschränkte. Man würde beispielsweise haben:

$$\text{I. } C_6H_7(C_4H_9) \qquad \text{II. } C_6H_6\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\end{cases} \qquad \text{III. } C_6H_5\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{cases}$$

$$C_6H_6\begin{cases}CH_3\\C_3H_7\end{cases}$$

Ein Terpen von der Form I würde bei der Oxydation *Benzoesäure,* ein Terpen III *Xylylsäure*, oder eins der Oxydationsproducte der Letzteren liefern. Das gewöhnliche Terpentinöl würde der Form II angehören. Da früher publicirten Versuchen zufolge (d. Zeitschr. N. F. 1, 213) Terephtalsäure nur ein Oxydationsproduct der Toluylsäure ist, so war vorauszusehen, dass in allen Fällen, wo sich Terephtalsäure bildet, dieser stets die Bildung der Toluylsäure vorangeht. Versuche, welche Herr G. Hirzel angestellt hat, haben dieses vollkommen bestätigt.

Erhitzt man *Terpentinöl* vorsichtig mit Salpetersäure, welche mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt ist, indem man, um eine zu stürmische Einwirkung zu vermeiden, stets nur wenig Terpentinöl zusetzt, so lässt sich nach zwei- bis dreitägiger Einwirkung in der Flüssigkeit *Toluylsäure* nachweisen. Man destillirt zu diesem Zweck die Flüssigkeit mit viel Wasser, übersättigt alle Destillate mit Soda, dampft auf ein kleines Volumen ein und fällt mit Salzsäure. Die gefällte Säure wird zur Zerstörung etwa beigemengter Nitrosäuren mit Zinn und Salzsäure gekocht, dann in Soda gelöst und mit Salzsäure gefällt. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser erhält man reine *Toluylsäure*, mit dem Schmelzpunct 176°. Die Säure zeigte die Zusammensetzung und alle Eigenschaften der Toluylsäure aus Xylol. Namentlich sublimirte sie in den charakteristischen zackigen, garbenförmigen und salmiakähnlichen Nadeln. Die Ausbeute an Toluylsäure war übrigens eine sehr geringe, und die Hoffnung im Terpentinöl ein bequemes Material zur Darstellung der Toluylsäure zu haben, hat sich nicht bestätigt. — Die Bildung der Toluylsäure aus Terpentinöl ist übrigens bekannt. Caillot's *Terebenzinsäure* (Ann. Ch. Pharm. 64, 376, Jahresber. 1847, 728) ist nur unreine Toluylsäure gewesen, daher der geringe Verlust im Kohlenstoff und der etwas zu niedrige Schmelzpunct 169°.

*Citronenöl*, das sich sonst vielfach vom Terpentinöl verschieden verhält, liefert mit verdünnter Salpetersäure, wie Herr Hirzel gefunden hat, ebenfalls wenig Toluylsäure.

Aus *Thymianöl* soll sich nach Schwanert (Ann. Ch. Pharm. 132, 264) neben Terephtalsäure die dieser homologe *Insolinsäure* bilden. Wir vermutheten daher anfangs, das *Thymen* $\mathrm{C_{10}H_{16}}$ gehöre der oben angeführten Form III an. Dann hätte aber beim Behandeln mit verdünnter Salpetersäure *Xylylsäure* entstehen müssen. Herr Hirzel fand jedoch, dass nicht nur das *Thymen,* sondern auch der bei 175° siedende Antheil (*Cymol* nach Lallemand) des Thymianöls, Toluylsäure in grösster Menge liefert. Die Ausbeute an dieser Säure ist so gross, dass man diese einstweilen werthlosen Nebenproducte der Darstellung des Thymols mit Nutzen auf Toluylsäure verarbeiten kann. Was Schwanert für *Insolinsäure* $\mathrm{C_9H_8O_4}$ hielt, ist nur eine mit Toluylsäure verunreinigte Terephtalsäure. Es ist bekannt (vgl. auch Ann. Ch. Pharm. 137, 309), wie schwer es hält Letztere ganz von Ersterer zu befreien. — Ist es gestattet schon

aus den wenigen Beobachtungen einen allgemeineren Schluss zu ziehen, so erscheint es uns im hohen Grade wahrscheinlich, dass die grosse Anzahl der in den verschiedensten ätherischen Oelen aufgefundenen Terpene sich bei einer genaueren vergleichenden Untersuchung auf eine kleine Zahl von Isomeren wird beschränken lassen. B.

---

## Studien über die sogenannten aromatischen Säuren.

Von Emil Erlenmeyer.

(Ann. Ch. Pharm. 137, 327.)

1. *Homotoluylsäure* $ЄH_{10}Θ_2$. Zur Darstellung dieser Säure suspendirt man Zimmtsäure in der 20—24fachen Menge Wasser, fügt Natriumamalgam (auf 1 Mol. Säure 1 Mol. Na) hinzu und schüttelt, bis das Quecksilber ganz flüssig geworden ist, darauf fügt man eine zweite, etwas mehr als die erste betragende Portion Amalgam hinzu, schüttelt wieder bis das Quecksilber vollkommen flüssig ist und lässt unter öfterem Schütteln die Reaction noch so lange fortdauern, bis sich Wasserstoff in regelmässigen Blasen entwickelt. Die Flüssigkeit wird dann mit Schwefelsäure neutralisirt und eingedampft, um Glaubersalz auskrystallisiren zu lassen. Die abgegossene Mutterlauge wird nach und nach mit Schwefelsäure versetzt und die ersten Portionen der öligen Ausscheidung, wenn diese nicht farblos sind, von dem weiteren Zusatz von Schwefelsäure entfernt. Die anfangs flüssige Säure erstarrt beim Berühren mit einem Glasstabe meist sehr bald zu einem Kuchen, der zerrieben, mit Wasser gewaschen, darauf getrocknet und der Destillation unterworfen wird. Aus Weingeist erhält man grössere Krystalle, die aber immer mit Homotoluylsäureäther verunreinigt sind, aus Wasser krystallisirt die Säure bei niedriger Temperatur oft in 2—3 Zoll langen, sehr dünnen Nadeln, aus der siedend gesättigten Lösung fällt beim Abkühlen der grösste Theil zuerst ölig aus und erstarrt erst später. Die Säure schmilzt bei 47° und siedet bei 280° (corr., unter 754 Mm. Druck) ohne Zersetzung, sie löst sich in 168 Theilen Wasser von 20°, weit leichter in kochendem und verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen. In Weingeist ist sie leichter löslich als in Wasser und auch in Aether, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig löst sie sich. Ihre wässrige Lösung reagirt deutlich sauer. Die Lösung des Kalisalzes wird durch $ЄaCl_2$, $BaCl_2$, $MgCl_2$, $Ni(NΘ_3)_2$, $Єo(NΘ_3)_2$ und $MnSΘ_4$ nicht gefällt — $AgNΘ_3$ erzeugt einen käsigen, in heissem Wasser löslichen und beim Erkalten krystallisirenden Niederschlag — $ZnSΘ_4$ fällt die Lösung käsig, löslich in vielem heissen Wasser — $Єu(NΘ_3)_2$: flockig, blaugrün, fast unlöslich — $HgCl_2$: flockig, in heissem Wasser löslich — $Fe_2Cl_6$: isabellfarben — $ЄrCl_3$: hellgrün, flockig, beim Kochen grau-

grün — $Pb(C_2H_3O_2)_2$: pflasterartig, beim Erhitzen schmelzend, in vielem heissen Wasser löslich.

*Salze. Homotoluylsaures Silber* $AgC_9H_9O_2$ bildet farblose perlmutterglänzende Blättchen, die am Licht sich leicht etwas dunkel färben.

*Homotoluylsaures Baryum* $Ba(C_9H_9O_2)_2 + 2H_2O$. Breite, ziemlich leicht lösliche Nadeln.

*Homotoluylsaures Kalium* $KC_9H_9O_2$. Breite, glänzende, sehr leicht lösliche Nadeln.

*Homotoluylsaures Calcium* $Ca(C_9H_9O_2)_2 + 2H_2O$. Breite, glänzende, sternförmig gruppirte Nadeln, über Schwefelsäure langsam abgedampft, fast rechtwinkelige grosse Tafeln.

*Homotoluylsaures Blei* $Pb(C_9H_9O_2)_2 + H_2O$. Feine verfilzte Nadeln, die in kochendem Wasser zuerst harzartig schmelzen und sich dann auflösen. Das Salz schmilzt bei 79° und wird dann erst nach einigen Tagen wieder fest.

*Homotoluylsaures Kupfer* $Cu(C_9H_9O_2)_2$. Blaugrünes, in Wasser sehr schwer lösliches Pulver.

Die Aether wurden durch Auflösen der Säure in dem Alkohol, Sättigen mit Chlorwasserstoff und Ausfällen mit Wasser nach 24 stündigem Digeriren dargestellt und durch Waschen mit Kalkwasser, Trocknen mit Chlorcalcium und Destillation gereinigt.

*Homotoluylsaures Methyl* $C_9H_9(CH_3)O_2$. Eigenthümlich riechende Flüssigkeit. Siedepunct 238—239° (corr., unter 756,5 Mm. Druck). Spec. Gewicht = 1,0455 bei 0° und 1,0180 bei 49°. Ausdehnungscoëfficient für 49° = 0,02701.

*Homotoluylsaures Aethyl* $C_9H_9(C_2H_5)O_2$. Farblose, stark lichtbrechende, ananasähnlich aber zugleich betäubend riechende Flüssigkeit. Siedepunct 247—249° (corr., unter 759,5 Mm. Druck). Spec. Gewicht = 1,0343 bei 0° und 0,9925 bei 49°. Ausdehnungscoëfficient für 49° = 0,0421.

*Homotoluylsaures Amyl* $C_9H_9(C_5H_{11})O_2$. Schwach, aber eigenthümlich betäubend riechende Flüssigkeit. Siedepunct 291—293° (corr., unter 753,7 Mm. Druck). Spec. Gewicht = 0,9807 bei 0° und 0,9520 bei 49°. Ausdehnungscoëfficient für 49° = 0,03015.

*Zersetzung der Homotoluylsäure durch Chromsäure.* Ein Gemisch von 32 Th. saurem chromsaurem Kalium, 45 Th. Schwefelsäure und 90 Th. Wasser wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur auf die Homotoluylsäure ein. Es entweicht unter Aufbrausen Kohlensäure und es zeigt sich ein Geruch nach Bittermandelöl. Nach einiger Zeit hört die Einwirkung auf und geht dann selbst bei Siedehitze nur langsam weiter. Zuerst destilliren mit dem Wasser bittermandelölähnlich riechende, in viel Wasser lösliche Oeltropfen über, welche sich aber nur zum geringsten Theil mit saurem schwefligsaurem Natrium verbinden, später geht eine grosse Menge *Benzoësäure*, und wenn die Reaction träger wird, auch unzersetzte Homotoluylsäure über. Zimmtsäure konnte nicht nachgewiesen werden. Während der ganzen Operation entwickelt sich viel Kohlensäure. Ueber die Natur des zuerst

auftretenden öligen Körpers konnte der Verf. keinen Aufschluss erhalten.

*Einwirkung der Basen in höherer Temperatur.* Beim Erhitzen von 1 Th. Homotoluylsäure mit 4 Th. Kalk ging eine gelbe von 125—280° siedende Flüssigkeit über, aus der sich keine Fraction von bestimmtem Siedepunct abscheiden liess. Als Kalkhydrat oder ein Gemenge von 2 Th. Kalkhydrat und 1 Th. Natronhydrat angewandt wurde, erhielt der Verf. ebenfalls eine gelb gefärbte Flüssigkeit, aus der aber eine Fraction erhalten wurde, die zwischen 105 und 133° siedete, und eine andere, sehr geringe, die bei 133—138° siedete. Der Hauptbestandtheil dieser Fractionen war Toluol. Die Bildung desselben erklärt der Verf. durch die Annahme, dass sich zuerst nach der Gleichung: $Ca(C_9H_9O_2)_2 = C_{17}H_{18}O + CaCO_3$ ein Keton bilde, welches, ähnlich wie Gottlieb es beim gewöhnlichen Aceton beobachtete, durch einen andern Theil der Base so zersetzt wird, dass sich Homotoluylsäure zurückbildet und ausserdem Alphatoluylsäure entsteht. Die letztere Säure kann nun Toluol liefern, sie kann aber ausserdem ein Keton $C_{15}H_{14}O$ bilden, welches wieder umgewandelt werden kann in Alphatoluylsäure und Benzoësäure, die ihrerseits wieder Benzol liefert. In der That erhielt der Verf., als er Homotoluylsäure mit ihrem vierfachen Gewicht Kalihydrat erhitzte, ein Gemisch von Säuren, aus dem sich durch Destillation mit Wasser reine Benzoësäure abscheiden liess. Essigsäure und Ameisensäure hatten sich dabei nicht gebildet.

Der Verf. knüpft hieran eine Darlegung seiner Ansichten über die Constitution der sogenannten aromatischen Verbindungen, die im Wesentlichen mit denen von Kekulé (s. diese Zeitschr. N. F. 1, 176) übereinstimmen. Das Characteristische dieser Verbindungen scheint dem Verf. indess nicht sowohl in der Anzahl von 6 Atomen Kohlenstoff, sondern darin zu liegen, dass die vorhandenen Kohlenstoffatome eben so vielmal mit Bindung $^2/_2$ als mit Bindung $^1/_1$ vereinigt sind; desshalb können alle Kohlenstoffverbindungen von der Formel $C_{2n}A_{2n}$, in welchen gleich viel Bindung $^2/_2$ wie $^1/_1$ in der Reihenfolge $^2/_2$, $^1/_1$ vorkommt, als Grundlagen aromatischer Verbindungen auftreten. Wahrscheinlich ist das *Acetylen* die erste oder niedrigste Verbindung dieser Art und aus ihm können durch sogenannte Polymerisirung $C_4H_4$ und $C_6H_6$ entstehen. Wenn die Benzoesäure von Carius (diese Zeitschr. N. F. 2, 69) wirklich $C_6H_4O_2$ zusammengesetzt ist, so ist sie zwar als eine aromatische Substanz anzusehen, aber sie ist nicht homolog mit der Benzoesäure. Es müsste als ihre Grundlage entweder der Kohlenwasserstoff $C_5H_4$ betrachtet werden, in welchem die Bindungsweise des Kohlenstoffs der Reihe $^2/_2$, $^2/_2$, $^1/_1$, $^2/_2$, $^1/_1$ entspricht oder es müsste angenommen werden, dass sowohl in der Säure wie in dem Kohlenwasserstoff ein Kohlenstoffatom 2 freie Affinitäten darbietet und der Kohlenwasserstoff $C_4H_4$ als Grundlage dient, oder man müsste es für möglich halten, dass der Kohlenwasserstoff $C_4H_2$ nach der Bindungsreihe $^2/_2$, $^2/_2$, $^2/_2$, $^1/_1$ die Grundlage bildete, indem darin 1 Atom

Wasserstoff durch $ЄH_3$ ersetzt wäre, um den Kohlenwasserstoff $Є_5H_4$ und ein zweites Wasserstoffatom durch ЄΘΘH substituirt wäre, um die Säure $Є_6H_4Θ_2$ zu bilden. Wäre die erste, jedenfalls wahrscheinlichste Annahme richtig, so ginge daraus hervor, dass auch Kohlenwasserstoffe mit einer unpaaren Anzahl von Kohlenstoffatomen als Grundlagen aromatischer Substanzen fungiren können und es folgte weiter, dass die abwechselnde Bindung $^2/_2$, $^1/_1$ nicht nothwendiges Erforderniss ist. Man könnte hiernach allgemein sagen, alle Kohlenwasserstoffe, in welchen wenigstens eben so oft oder öfter Bindung $^2/_2$ als $^1/_1$ vorkommt, können als aromatische Grundlagen auftreten. Man hätte demnach nicht bloss $Є_2H_2$, $Є_4H_4$, $Є_6H_6$ u. s. w., sondern auch $Є_3H_2$, $Є_4H_2$, $Є_5H_4$, $Є_5H_2$, $Є_6H_4$, $Є_6H_2$ u. s. w. als mögliche Grundlagen anzunehmen. Wenn man nun auch noch $^2/_2$, $^1/_1$, $^2/_2$, $^1/_1$, $^2/_2$, $^0/_0$ als einen Kohlenstoffkern gelten lässt, der als aromatische Grundlage auftreten kann, wie es Kekulé für Chinon, Chloranil u. s. w. zugiebt, so folgt schliesslich, als äusserste Consequenz, dass alle diejenigen Körper zu den aromatischen zu rechnen sind, in welchen überhaupt ein einziges Mal Bindung $^2/_2$ vorkommt, dagegen alle die den Fettkörpern zuzuzählen sind, in welchen n mal Bindung $^1/_1$ oder n — 1 mal Bindung $^1/_1$ und einmal $^0/_0$ vorkommt. Man muss demnach den aromatischen Substanzen entweder ein grösseres Feld anweisen, wie Kekulé, oder man muss besser noch den Namen „aromatische Substanzen" gar nicht mehr als wissenschaftliche Bezeichnung gelten lassen. In Betreff der Constitution des Benzols und der von Kekulé ausschliesslich aromatische Substanzen genannten Verbindungen hält der Verf. Kekulé's Vorstellung für die wahrscheinlichste. In der Zimmtsäure nimmt der Verf. eine Gruppirung

$$\begin{matrix} Є_6H_5 \\ \acute{Є}H \\ \acute{Є}H \\ \acute{Є}ΘΘH \end{matrix}$$

an, jedoch ist dadurch eine Gruppirung

$$\begin{matrix} Є_6H_5 \\ \acute{Є}H_2 \\ \acute{Є} = \\ \acute{Є}ΘΘH \end{matrix}$$

noch nicht unbedingt ausgeschlossen, obwohl weit weniger wahrscheinlich, weil die Möglichkeit von zwei freien Affinitäten in 1 Atom Kohlenstoff nicht weggeläugnet werden kann. Für die Homotoluylsäure entspricht die Gruppirung

$$\begin{matrix} Є_6H_5 \\ \acute{Є}H_2 \\ \acute{Є}H_2 \\ \acute{Є}ΘΘH \end{matrix}$$

ihrer Bildungsweise und es scheint dem Verf. am geeignetsten sie als Phenylpropionsäure zu betrachten.

---

# Vorläufige Notiz über einen neuen Körper aus Petroleum.

Von Dr. W. Röttger.

Behufs einiger Versuche mit Hexylwasserstoff unterwarf ich, au Veranlassung des Herrn Prof. Beilstein, käuflichen sogenannten *Petroleumäther* der fractionirten Destillation. Zur Entfernung der beigemengten Kohlenwasserstoffe wurde der Petroleumäther nicht blos mit Schwefelsäure geschüttelt, sondern gleich über concentrirte Schwefelsäure destillirt. Die Destillate wurden von 10 zu 10° aufgefangen und wieder über viel Schwefelsäure destillirt. Nach drei- bis viermaliger Wiederholung dieser Operation blieben die Destillate etwa 14 Tage lang stehen und es begann nun in dem Destillat von 55—65° eine Ausscheidung eines weissen, asbestartigen Körpers, dessen Menge sich rasch vermehrte. Später, nach längerem Stehen erfolgte die Ausscheidung in geringerer Menge, auch in dem Destillate von 45—55°, und in sehr geringer Menge auch in dem von 35—45°. Die von dem festen Körper abfiltrirten Flüssigkeiten gaben wieder, über Schwefelsäure destillirt, abermals und jetzt viel rascher eine reichliche Abscheidung des festen Körpers.

Der neue Körper ist weiss, in Wasser und Alkohol unlöslich, aber löslich in Benzol, woraus er durch Alkohol gefällt wird. Er löst sich in rauchender Salpetersäure und wird durch Wasser wieder gefällt. Schon unter 100° schwärzt er sich und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen vollständig unter Entwickelung von schwefliger Säure. Brom scheint auf den Körper nicht einzuwirken und auch Phosphorsuperchlorid wirkt nur träge ein. Einige vorläufige Analysen, die freilich noch nicht scharf übereinstimmten, führten zu der Formel $\mathrm{C_5H_{10}SO_3}$, wodurch der Körper eine dem *Sulfobenzid* analoge Constitution erhielt. Hierfür spricht auch die grosse Indifferenz desselben. Demnach wären im Petroleum neben den Homologen des Sumpfgases auch Kohlenwasserstoffe $\mathrm{C_nH_{2n-2}}$ enthalten. Ist der Körper wirklich ein Derivat des Amylens, so hätte er in der bei 35—45° siedenden Portion am meisten erhalten sein müssen. Sein Auftreten in dem bei 55—65° siedenden Antheil erklärt sich aber wohl daraus, dass der an sich nicht ohne Zersetzung destillirende Körper bei dieser Temperatur in grösster Menge durch den Gasstrom übergeführt wird. Obgleich nur 5 Pfund Petroleumäther in Arbeit genommen waren, so erhielt ich doch mehrere Unzen des neuen Körpers. Offenbar die grösste Menge desselben wird aber bei der Destillation zersetzt. Bei diesen Destillationen über Schwefelsäure bleibt stets ein sehr beträchtlicher theerartiger Rückstand zurück.

---

## Ueber die Trennung von Kobalt, Nickel und Mangan.

Von A. Terreil.

(Compt. rend. 62, 139.)

Zur Trennung des *Kobalts* vom *Nickel* versetzt man die Lösung Beider mit überschüssigem Ammoniak. Zur warmen Lösung fügt man so viel übermangansaures Kali, dass die Flüssigkeit einige Augenblicke durch das überschüssige Salz violett gefärbt ist. Man kocht hierauf einige Minuten lang, setzt überschüssige Salzsäure hinzu, erhält die Flüssigkeit 20—25 Min. bei gelinder Wärme und lässt sie dann 24 Stunden stehen. Das abgeschiedene salzsaure Kobaltaminsalz sammelt man auf einem gewogenen Filter, wäscht es kalt mit verdünnter Salzsäure oder mit Salmiaklösung und hierauf mit Weingeist, trocknet bei 110° und wägt. — Das nickelhaltige Filtrat wird zur Verjagung des Alkohols gekocht, mit Ammoniak gesättigt, mit übermangansaurem Kali oder unterchlorigsaurem Kali versetzt und gekocht. Alles Mangan fällt nieder, aus dem Filtrat fällt man das Nickel als Schwefelnickel. Zur Trennung des Co von Ni kann man sich auch des unterchlorigsauren Kalis bedienen, das Kobaltsalz schlägt sich dann aber erst nach einigen Tagen vollständig nieder. Bei Gegenwart von Mangan ist aber die Anwendung des Hypochlorites dem übermangansauren Kali vorzuziehen.

Hat man Mn, Co und Ni zu trennen, so verfährt man wie oben, wendet aber eine *titrirte* Lösung von $KO.Mn_2O_7$ an. Das überschüssige Mangan wird dann in Abzug gebracht.

---

## Einige Derivate des Pikrammoniums.

Vorläufige Notiz von Carl Heintzel.

Eine wässrige Lösung von Pikrammoniumchlorid ($C_6H_3[NH_2]_3.3HCl$) nimmt auf Zusatz von einigen Tropfen Eisenchlorids eine tief dunkelblaue Färbung an. Werden concentrirte Lösungen von beiden Salzen angewendet, so scheidet sich aus der blauen Flüssigkeit eine Masse kleiner gelbbrauner, bei reflectirtem Licht prächtig blau schillernder Nadeln aus. In der von den Krystallen abfiltrirten Mutterlauge ist leicht Eisenchlorür nachzuweisen; die neue Substanz selbst ist ein Oxydationsproduct des Pikrammoniumsalzes. Durch die Analyse wurde für dasselbe die empirische Formel $C_6H_8N_3ClO$ gefunden. Der Körper kann als die Nitrosoverbindung eines basischen Pikrammoniumsalzes ($C_6H_3[NH_2]_3.HCl$) betrachtet und seine Constitution durch die Formel ($C_6H_3[NH_2]_2[NO].HCl$) ausgedrückt werden. Der

Process, welcher bei Bildung des Nitrosopikrammoniumchlorids vor sich geht, lässt sich durch folgendes Schema verdeutlichen:

$$[C_6H_3(NH_2)_3.3\,HCl] + 4\,FeCl_3 + H_2O = [C_6H_3(NH_2)_2(NO).HCl] + 4\,FeCl_2 + 6\,HCl.$$

Das Nitrosopikrammoniumchlorid ist in Wasser leicht mit prachtvoll dunkelblauer Farbe löslich. Durch Zink und Salzsäure wird dasselbe wieder in Pikrammoniumtrichlorid zurückgeführt. Das Platindoppelsalz $[C_6H_3(NH_2)_2(NO).HCl + PtCl_2]$ erhält man in kleinen gelbbraunen, schön broncegelbglänzenden Krystallen. Das Kupfersalz $[C_6H_3(NH_2)_2(NO).HCl + CuCl_2]$ gewinnt man durch Vermischen einer concentrirten Lösung von Pikrammoniumtrichlorid mit Kupferchlorid in gelbrothen, grünblau schillernden Nadeln. Alle diese Salze sind in Wasser mit tiefblauer Farbe löslich.

Wird eine concentrirte Lösung von Nitrosopikrammoniumchlorid mit Salzsäure digerirt, so geht die blaue Farbe in Lila, dann Carmoisin, dann Ponceauroth über. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheiden sich kleine weisse Nadeln aus. Eine Lösung derselben giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Dieser Körper enthält 1 Stickstoff weniger als die blaue Nitrosoverbindung. Die durch die Analyse erhaltenen Zahlen weisen auf die Formel: $[C_6H_4(NH_2)(NO).HCl + aq]$ hin. Weitere Mittheilungen über diesen interessanten Körper behalte ich mir vor.

Berlin. Laboratorium für org. Chemie d. Königl. Gewerbe-Instituts.

---

## Ueber die niederen Oxyde des Molybdäns.

Von C. Rammelsberg.

(Pogg. Ann. 127, 281.)

Der Verf. schlägt zunächst vor, da die vollständige Reduction der Molybdänsäure zu Metall durch Wasserstoff bei Mengen von 2 bis 3 Gramm, in einem Platinrohr über einer Gaslampe in 2—3 Stunden erfolgt, sie bei Analysen so zu behandeln.

*Reduction der Molybdänsäure durch Zink.* Statt reiner Molybdänsäure wurde ein krystallisirtes Ammoniaksalz angewandt, welches 82,36% Molybdänsäure enthielt. Dies wurde in Wasser gelöst und mit Chlorwasserstoffsäure und Zink gekocht, es entstand eine dunkelbraune Lösung, aus welcher sich zuletzt der grösste Theil des Oxyds in Flocken niederschlug. Nachdem durch Säurezusatz dies sowohl als das überschüssige Zink gelöst worden war, verdünnte man die braune Flüssigkeit und benutzte abgemessene Mengen zur volumetrischen Bestimmung mittelst übermangansaurem Kali. Hierbei geht

die Farbe der Flüssigkeit in Grün über bevor sie verschwindet und ein geringer Ueberschuss des Mangansalzes die vollständige Oxydation des entstandenen niederen Molybdänoxyds zu Molybdänsäure anzeigt. Der Versuch zeigte, dass die Molybdänsäure in Molybdänsesquioxyd nicht in Oxydul, wie Berzelius angenommen hat, übergeht.

*Reduction mit Kupfer und Salzsäure.* Der Verf. fand in Uebereinstimmung mit v. Kobell (Journ. f. pr. Chem. 44, 257), dass hierbei ebenfalls $Mo_2O_3$ entsteht. Der Verlust an Sauerstoff der Molybdänsäure wurde durch die Menge des gelösten Kupfers bestimmt.

*Reduction durch Molybdän.* Erhitzt man eine Auflösung von Molybdänsäure oder molybdänsaurem Ammoniak bei Luftabschluss in Salzsäure mit metallischem Molybdän, wie dies durch Reduction in Wasserstoff erhalten wird, so entsteht eine dunkel braunrothe Lösung, welche der des Sesquioxyds vollkommen gleicht. Dem Eintreten der braunen Farbe geht die einer schön blauen voran, von der Bildung von molybdänsaurem Molybdänoxyd herrührend. Zur Analyse giesst man nach der Reduction von dem ungelösten Metall klar ab in eine Messflasche und bestimmt, wie viel Molybdänsäure durch Behandeln mit Salpetersäure aus z. B. 100 Cc. der Lösung erhalten werden und bestimmt ferner mit übermangansaurem Kali, wie viel das in 100 Cc. gelöste Molybdänoxyd Sauerstoff aufnimmt um in Molybdänsäure überzugehen. Als Mittel aus 3 Versuchen wurden Zahlen, die zu $Mo_5O_{12}$ passen, gefunden. Bei Anwendung von molybdänsaurem Ammoniak fand sich das Verhältniss $Mo_4O_9$. Eine schon früher aus Molybdänsäure, Salzsäure und metallischem Molybdän bereitete braune Oxydlösung, worin $Mo_2O_5$ zu sein schien, wurde darauf wieder mit Molybdän anhaltend gekocht: man erhielt nun bei der Analyse Zahlen für das *Bioxyd* $MoO_2$. In den ersten Versuchen war also ungenügend reducirt worden.

Gegen die Annahme, das Bioxyd sei eine Verbindung von $Mo_2O_3$ + $MoO_3$ spricht, dass jene braunen Auflösungen von Ammoniak gefällt werden, der Niederschlag, das Hydrat des Bioxyds, sieht wie Eisenoxyd aus. Dieser Niederschlag konnte nicht analysirt werden, da er sich an der Luft höher oxydirt und blau wird. Dass er aber das in der braunen Auflösung enthaltene Oxyd wirklich darstellt, geht daraus hervor, dass die Menge Molybdän in der Lösung nur $^1/_{17}$ bis $^1/_{11}$ der im Niederschlag enthaltenen Menge betrug.

*Blaues Molybdänoxyd.* Der Verf. hat diese Verbindung aus der braunen Lösung von $MoO_2$ und einer Lösung von Molybdänsäure in Salzsäure dargestellt, der Niederschlag wurde mit einem Gemisch von Alkohol und Salmiaklösung ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Die Analyse ergab sehr annähernd: $Mo_2O_5 + 3HO$. Die blauen Molybdänverbindungen waren durch starke Basen in Molybdänsäure und Molybdänbioxyd zersetzt. Es ist daher weniger angemessen, die hier beschriebenen Verbindungen als $(MoO_2 + MoO_3) + 3HO$, sondern besser als $(Mo_2O_3 + 4MoO_3) + 10HO$ anzusehen, wofür die Analysen ebenfalls besser stimmen. Bei längerem

Stehen des Gemisches aus Molybdänchlorid und molybdänsaurem Ammoniak bemerkt man unter dem blauen Niederschlag einen Absatz von *braunen Krystallen*, welche sich durch Waschen mit Alkohol absondern und als kleine schiefwinklige Hexaïde erkennen lassen. Sie lösen sich leicht in Wasser, die gelbliche Auflösung erscheint trübe. Silbersalze geben einen gelben in Salpetersäure löslichen Niederschlag. Bei Luftabschluss erhitzt, entwickeln die Krystalle Wasser und Ammoniak und hinterlassen einen dunkelblauen Rückstand, der sich beim Rösten in reine Molybdänsäure verwandelt; ihre Analyse ergab folgende Zusammensetzung: $[2(MoO_2.MoO_3) + (NH_4O.2MoO_3)] + 9HO$. Der Verf. erinnert daran, dass Blomstrand zwei Acichloride beschrieben hat, welche den von ihm gefundenen blauen Verbindungen entsprechen.

Ferner beschreibt der Verf. ein Salz: $3(NH_4O)7(MoO_3) + 12HO$. Es krystallisirt aus der Mutterlauge des gewöhnlichen Salzes $3(NH_4O)_3 MoO_3)_7 + 4HO$ in rechtwinkligen vierseitigen Prismen. Das Salz ist minder schwerlöslich als das mit 4HO, seine Lösung giebt aber beim Anschiessen durch Abkühlung fast nur Krystalle von Letzterem.

---

## Ueber eine neue Reihe organischer Metallverbindungen.

Von M. Berthelot.

(Compt. rend. 62, 628.)

I. *Acetylen* erzeugt in der mit Ammoniak versetzten Lösung des unterschwefligsauren Goldoxydul-Natrons langsam einen gelben flockigen Niederschlag. Derselbe, wahrscheinlich *Aurosacetyloxyd*, explodirt heftig, schon bei der leisesten Berührung mit einem harten Körper. — Eine mit Salmiak und Ammoniak versetzte Lösung von schwefelsaurem Chromoxydul absorbirt rasch *Acetylen*. Die Flüssigkeit wird fast farblos und, wenn sie sehr concentrirt ist, entsteht ein violettrother Niederschlag. Sehr bald färbt sie sich aber rosenroth, es entsteht ein neuer Niederschlag und gleichzeitig entweicht Aethylen. Wahrscheinlich zersetzt sich daher das anfangs gebildete *Chromosacetyloxyd* nach der Gleichung: $C_2H_2 + 2CrO + H_2O = C_2H_4 + Cr_2O_3$.

II. *Allylen* liefert ähnliche Producte. Es wirkt auf das Goldoxydul-Doppelsalz nur langsamer ein, wie Acetylen. Gegen die Chromoxydul-Lösung verhält es sich genau wie das Acetylen. Es entweicht zuletzt *Propylen*. — In einer ammoniakalischen Lösung von Chlorsilber erzeugt Allylen einen weissen Niederschlag $[C_3H_3Ag(C_3H_3Ag.Ag)]Cl$, der am Licht sich röthet. Mit Salzsäure entwickelt dieses *Argentallylchlorid* Allylen. Ein *Argentallyloxyd* hat der Verf. vergebens darzustellen versucht, doch scheint ein solches vorübergehend zu exi-

stiren. Eine ammoniakalische Höllensteinlösung erzeugt mit Allylen zunächst einen *gelben* Niederschlag, der in der Flüssigkeit rasch weiss wird und in Argentallylen $Є_3H_3Ag$ übergeht.

Digerirt man Argentallylen mit einer Lösung von schwefelsaurem Silber in schwefelsaurem Ammoniak, so bildet sich das wenig beständige und fast unlösliche *schwefelsaure Argentallyl.* Durch Wasser wird es langsam in schwefelsaures Silber und in ein Salz zerlegt, das sich gelb färbt, je basischer es wird. — Ammoniak spaltet das schwefelsaure Argentallyl sofort in schwefelsaures Silber und Argentallylen. — Das Argentallylen wird auch von einer Lösung von AgCl in $NH_4Cl$ und von $NH_4Cl$ allein angegriffen. Im Letzteren löst es sich, die Lösung zerfällt beim Kochen in Allylen und reines Chlorsilber $Є_3H_3Ag + NH_4Cl = Є_3H_4 + AgCl + NH_3$. — In gleicher Weise, nur viel langsamer, zerfällt das *Argentacetylchlorid:* $(Є_2HAg.Ag)Cl + NH_4Cl = Є_2H_2 + 2AgCl + NH_3$. — Während die Allylenverbindungen im Allgemeinen denen des Acetylens gleichen, so spalten sich doch erstere viel leichter.

III. Erhitzt man *Natrium* gelinde in überschüssigem Acetylen, so wird ein Theil des Gases absorbirt, indem nahezu die Hälfte des absorbirten Gasvolumens übrig bleibt. Die Einwirkung ist also:

$$Є_2H_2 + Na = Є_2HNa + H$$

Der entwickelte Wasserstoff ist aber nicht rein: er enthält kleine Mengen $Є_2H_4$ und $Є_2H_6$. — Bei Dunkelrothgluth absorbirt das Natrium das Acetylen, indem ein gleiches Volumen fast reiner Wasserstoff entwickelt wird. Es bildet sich dabei eine kohlige Masse, die *Kohlenstoff-Natrium* $Є_2Na_2$ enthält. $Є_2H_2 + Na_2 = Є_2Na_2 + H_2$. Beide Natriumverbindungen werden vom Wasser heftig zersetzt, unter Bildung von Acetylen. — Auch in diesen Reactionen findet der Verf. die Analogie des Acetylens mit dem Ammoniak bestätigt.

*Sumpfgas* und *Aethylen* liefern mit Natrium keine den obigen analoge Verbindungen. — *Allylen* wird bei gelinder Wärme nach der Gleichung zersetzt: $Є_3H_4 + Na_2 = Є_2Na_2 + Є + 2H_2$. Gleichzeitig entweicht etwas *Propylen.* Das Product der Einwirkung zerfällt mit Wasser in Natron und allylenfreies Acetylen. — Erwärmt man *Kalium* in einer Atmosphäre von *Acetylen*, so entzündet es sich explosionsartig und bildet Kaliumacetylür. Dieselbe Verbindung entsteht in geringer Menge, wenn man Kalium bei Dunkelrothgluth in Aethylen erhitzt, bei gelinder Wärme tritt keine Reaction ein. Das käufliche Kalium enthält Spuren dieser Verbindung. Dieselbe bildet sich auch bei der Einwirkung der Alkalimetalle auf $ЄΘ$ und die koh-

1) Mit Salpetersäure bildet dieser Körper 1 Mol. AgCl und 2 Mol. $NAgΘ_3$. Der Verf. berichtigt hierbei einige Druckfehler seiner früheren Arbeit. (Diese Zeitschr. N. F. 2, 169 Z. 10 v. u. muss es heissen: „Salpetersäure scheidet 1 Mol. AgCl ab und löst nicht mehr als 1 At. Ag auf." — Der Niederschlag hat nämlich die Zusammensetzung: $(C_2HAg.Ag)Cl$. — Ferner S. 169 Z. 1 u. 2 v. u. in den Formeln muss es heissen $NH_3$ statt $NH_4$ und $2(C_2CuH.Cu).Θ$ statt $2(Є_2Cu_2H.Єu.Θ$.

lensauren Alkalien. — Es verdient bemerkt zu werden, dass das Acetylen besonders auf die oxydationsfähigen Salze einwirkt, etwa wie der Sauerstoff: $\mathrm{Cu_2\Theta + \Theta = Cu_2\Theta.(\Theta)}$ und $\mathrm{Cu_2\Theta + 2C_2HCu = Cu_2\Theta(C_2HCu)_2}$.

---

## Ueber die Bildung der Trithionsäure aus schwefliche Säure.

Von C. Saintpierre.

(Compt. rend. 62, 632.)

Erhitzt man saures schwefligsaures Kali mit Schwefel einige Tage lang im offenen oder zugeschmolzenen Kolben, so bildet sich Trithionsäure, neben Schwefelsäure. Man findet nicht nur allen Schwefel, sondern sogar noch etwas mehr, unverändert vor. Selbst nachdem ein solcher Versuch 11 Monate gedauert hatte, fanden sich statt der zugesetzten 22 Grm. Schwefel, 23,78 Gr. wieder vor. Demnach ist bei der Bildung von Trithionsäure weder der zugesetzte Schwefel, noch die Luft von Wirkung, sondern die Säure bildet sich durch einfache Umsetzung aus der schwefligen Säure. Um dieses direct nachzuweisen, hat der Verf. Lösungen von saurem schwefligsaurem Kali in zugeschmolzenen Röhren erst einige Tage im Wasserbade erhitzt und dann gegen 4 Jahre lang sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit enthielten die Röhren freien Schwefel, Schwefelsäure und Trithionsäure. Die Umsetzung erfolgt daher nach der Gleichung:

$$5\,\mathrm{S_2O_4.KO.HO = 5\,SO_3.KO + S_3O_5.HO + 4\,HO + S_2}.$$

Der gefällte Schwefel löste sich vollständig in Schwefelkohlenstoff. Ausser den beiden genannten Säuren konnte der Verf. bei dieser Reaction keine anderen Säuren des Schwefels nachweisen.

---

## Ueber den Process der Sodabereitung nach Leblanc.

Von J. Kolb.

(Compt. rend. 62, 638.)

Glüht man eine äquivalente Menge von Glaubersalz und Kreide mit Kohle, so bildet sich Schwefelcalcium und Soda. — Bei Glühhitze findet keine Umsetzung zwischen Kreide und Glaubersalz statt, sondern die Kohle reducirt zunächst das Glaubersalz und bildet Kohlensäure und nicht Kohlenoxyd. Wendet man statt der Kreide Aetzkalk

an, so erhält man ebenfalls Soda, die Kohlensäure der Kreide trägt daher nichts zur Bildung der Soda bei. Daher lässt sich so schwer Soda durch Glühen in geschlossenen Tiegeln bereiten, während die Bildung leicht gelingt, wenn man durch das Gemenge einen Strom von Kohlensäure leitet. Die Bildung der Soda geht daher in 3 Stadien vor sich:

1. $NaOSO_3 + 2C = NaS + 2CO_2$
2. $CaO.CO_2 + C = 2CO + CaO$
3. $NaS + CaO + CO_2 = NaO.CO_2 + NaS.$

Vollkommen trockne Luft wirkt zwischen 0° und 100° nicht auf die rohe Sodaschmelze ein, ebenso wenig wie trockne Kohlensäure auf wasserfreien Aetzkalk oder Schwefelcalcium einwirkt. Feuchte Luft wirkt aber sehr lebhaft auf die rohe Schmelze ein und Wasser liefert damit verschiedene Producte, je nach der Concentration, der Temperatur und der Dauer der Einwirkung. Je höher die Temperatur und je länger die Dauer der Einwirkung des Wassers ist, desto mehr Aetznatron bildet sich natürlich. Zugleich tritt eine langsame Umsetzung des Schwefelcalciums mit der Soda ein. Die Concentration der Lauge und die Gegenwart von Aetznatron verhindert aber gänzlich diese Umsetzung, welche übrigens durch einen Ueberschuss von Aetzkalk nicht gehemmt wird. Der Nutzen, den ein kleiner Ueberschuss an Aetzkalk in der rohen Soda bewirkt, beruht also nur auf der Bildung von etwas Aetznatron, welches den Schwefeleintritt in die Laugen hemmt.

---

## Ueber einige Substitutionsproducte des Benzols.

Von Peter Griess.

### II.

In meiner Abhandlung (Phil. Trans. 3, 1864, 711 ff.) habe ich darauf aufmerksam gemacht, dass das Bromnitrobenzol, welches man erhält, wenn man das Perbromid des Alpha-Diazonitrobenzols mit Alkohol kocht, nicht identisch ist mit dem auf gleiche Weise aus dem Perbromid des Beta-Diazonitrobenzols entstehenden Bromnitrobenzol, und dass ebenso auch die aus den Platinsalzen der beiden isomeren Diazonitrobenzole beim Erhitzen mit Soda sich bildenden Chlornitrobenzole verschieden von einander sind.

In der gegenwärtigen Notiz werde ich zeigen, dass auch zwei isomere Jodnitrobenzole existiren. Man erhält dieselben ebenfalls vermittelst der beiden Diazonitrobenzole, und zwar einfach dadurch, dass man die Salpetersäure-Verbindungen der letzteren in wässriger Lösung mit Jodwasserstoffsäure vermischt, nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{C_6H_3(NO_2)N_2,NHO_3}_{\substack{\text{Alpha-}\\\text{Beta-}}\Big\}\text{Salpetersäure-Diazo-benzol.}} + HJ = \underbrace{C_6H_4(NO_2)J}_{\substack{\text{Alpha-}\\\text{Beta-}}\Big\}\text{Jodnitro-benzol.}} + NHO_3 + N_2$$

*Alpha-Jodnitrobenzol* krystallisirt in langen gelblichen Nadeln und schmilzt bei 171,5°. Es ist demnach identisch mit dem durch Einwirkung von Salpetersäure auf Jodbenzol entstehenden Jodnitrobenzol[1]).

*Beta-Jodnitrobenzol* krystallisirt in silberglänzenden Blättchen, wenn man seine alkoholische Lösung mit Wasser versetzt. Beim freiwilligen Verdunsten seiner ätherischen Lösung erhält man es in grossen, wohlausgebildeten Prismen. Sein Schmelzpunct wurde bei 34° gefunden, also 137,5° niedriger wie der der Alpha-Verbindung. Es siedet gegen 280°.

Behandelt man Alpha-Jodnitrobenzol mit Schwefelammonium, so wird es in Jodanilin übergeführt, welches, wie aus seiner Krystallform und seinem Schmelzpunct (60°) hervorgeht, identisch ist mit dem Jodanilin, welches zuerst von Hofmann durch directe Einwirkung von Jod auf Anilin erhalten wurde. Ich werde diese Verbindung nunmehr als Alpha-Jodanilin bezeichnen, zum Unterschiede vom Beta-Jodanilin, welchen Namen ich einer neuen, gleichzusammengesetzten Base beilegen möchte, die durch Reduction des vorerwähnten Beta-Jodnitrobenzols entsteht.

Beta-Jodanilin krystallisirt in silberglänzenden Blättchen, die schon durch die Wärme der Hand zum Schmelzen gebracht werden können (Schmelzpunct 25°). Auch die Salze und Zersetzungsproducte dieser Base sind charakteristisch verschieden von den entsprechenden, sich aus dem Alpha-Jodanilin ableitenden Verbindungen. Ich werde dieselben bei einer andern Gelegenheit ausführlicher beschreiben.

---

**Ueber den giftigen Bestandtheil der Blätter von Rhus toxicondendron**. Von J. M. Maisch. Nach Khittel (Jahresb. 1858, 530) ist derselbe ein flüchtiges Alkaloid, der Verf. findet im Gegentheil, dass er eine Säure ist (*Toxicodendronsäure*). Um letztere abzuscheiden werden die zerkleinerten Blätter des Giftsumachs mit 6% ihres Gewichts gelöschten Kalk und genügend Wasser macerirt. Die abgepresste Flüssigkeit säuert man mit Schwefelsäure an und unterwirft sie der Destillation. Das Destillat, mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, zeigte einige Reactionen der Ameisensäure, die Lösung der freien Säure gab aber mit essigsaurem Blei einen schweren weissen Niederschlag, der sich nur wenig in siedendem Wasser löste. Auch wurde das schwerlösliche Quecksilberoxydsalz beim Kochen nicht verändert. Dass der Säure die giftigen Eigenschaften des Giftsumachs zukommen, schliesst der Verf. aus der Beobachtung, dass die freie Säure oder ihr Dampf, auf die Hand gebracht, Blasen und Ausschläge bewirken.

(Chem. News. 13, 112.)

1) Kekulé (d. Zeitschr. N. F. 2, 114). Auch P. Griess (d. Zeitschr. N. F. 2, 1; Ann. Ch. Pharm. 137, 39).

**Ueber die Expansion des Wassers.** Von A. Matthiessen. Der Verf. hat die Expansionscoefficienten des Wassers von Neuem bestimmt und diese von den gewöhnlich benutzten von Kopp abweichend gefunden. Nach seinen Versuchen lässt sich die Expansion des Wassers zwischen 4° und 32° durch die Formel

$$Vt = 1 - 0{,}0000025300\ (t-4) + 0{,}0000083890\ (t-4)^2 - 0{,}00000007173\ (t-4)^3$$

und zwischen 32° und 100° durch die Formel

$$Vt = 0{,}999695 + 0{,}0000054724\ t^2 - 0{,}000000011260\ t^3$$

ausdrücken. Die nach diesen Formeln für das Volum des Wassers bei verschiedenen Temperaturen berechneten Werthe sind in der folgenden Tabelle enthalten:

| T° C. | Volum des Wassers bei T° | Differenz für 1° | T° C. | Volum des Wassers bei T° | Differenz für 1° | T° C. | Volum des Wasser bei T° | Differenz für 1° |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 4 | 1,000000 | 0,000006 | 37 | 1,006616 | 0,000355 | 69 | 1,022050 | 0,000591 |
| 5 | 1,000006 | 22 | 38 | 1,006979 | 363 | 70 | 1,022648 | 598 |
| 6 | 1,000028 | 38 | 39 | 1,007351 | 372 | 71 | 1,023252 | 604 |
| 7 | 1,000066 | 53 | 40 | 1,007730 | 379 | 72 | 1,023861 | 609 |
| 8 | 1,000119 | 69 | 41 | 1,008118 | 388 | 73 | 1,024477 | 614 |
| 9 | 1,000188 | 83 | 42 | 1,008514 | 396 | 74 | 1,025099 | 622 |
| 10 | 1,000271 | 98 | 43 | 1,008918 | 404 | 75 | 1,025727 | 628 |
| 11 | 1,000369 | 110 | 44 | 1,009331 | 413 | 76 | 1,026361 | 634 |
| 12 | 1,000479 | 125 | 45 | 1,009751 | 420 | 77 | 1,027000 | 639 |
| 13 | 1,000604 | 138 | 46 | 1,010179 | 428 | 78 | 1,027646 | 646 |
| 14 | 1,000742 | 150 | 47 | 1,010614 | 435 | 79 | 1,028296 | 650 |
| 15 | 1,000892 | 162 | 48 | 1,011059 | 445 | 80 | 1,028953 | 657 |
| 16 | 1,001054 | 173 | 49 | 1,011510 | 451 | 81 | 1,029615 | 662 |
| 17 | 1,001227 | 185 | 50 | 1,011969 | 459 | 82 | 1,030283 | 668 |
| 18 | 1,001412 | 196 | 51 | 1,012435 | 466 | 83 | 1,030956 | 673 |
| 19 | 1,001608 | 206 | 52 | 1,012909 | 474 | 84 | 1,031634 | 678 |
| 20 | 1,001814 | 215 | 53 | 1,013391 | 482 | 85 | 1,032318 | 684 |
| 21 | 1,002029 | 225 | 54 | 1,013879 | 488 | 86 | 1,033007 | 689 |
| 22 | 1,002254 | 234 | 55 | 1,014376 | 497 | 87 | 1,033701 | 694 |
| 23 | 1,002488 | 243 | 56 | 1,014879 | 503 | 88 | 1,034400 | 699 |
| 24 | 1,002731 | 251 | 57 | 1,015390 | 511 | 89 | 1,035104 | 704 |
| 25 | 1,002982 | 259 | 58 | 1,015907 | 517 | 90 | 1,035813 | 709 |
| 26 | 1,003241 | 266 | 59 | 1,016432 | 525 | 91 | 1,036527 | 714 |
| 27 | 1,003507 | 273 | 60 | 1,016964 | 532 | 92 | 1,037245 | 718 |
| 28 | 1,003780 | 279 | 61 | 1,017502 | 538 | 93 | 1,037969 | 724 |
| 29 | 1,004059 | 286 | 62 | 1,018047 | 545 | 94 | 1,038697 | 728 |
| 30 | 1,004345 | 290 | 63 | 1,018599 | 552 | 95 | 1,039429 | 732 |
| 31 | 1,004635 | 296 | 64 | 1,019158 | 559 | 96 | 1,040166 | 737 |
| 32 | 1,004931 | 318 | 65 | 1,019724 | 566 | 97 | 1,040907 | 741 |
| 33 | 1,005249 | 329 | 66 | 1,020296 | 572 | 98 | 1,041653 | 746 |
| 34 | 1,005578 | 338 | 67 | 1,020874 | 578 | 99 | 1,042404 | 751 |
| 35 | 1,005916 | 345 | 68 | 1,021459 | 585 | 100 | 1,043159 | 755 |
| 36 | 1,006261 | | | | | | | |

(Chem. Soc. J. 4, 30.)

---

**Ueber die Gewinnung der Harnsäure aus Peru-Guano.** Von Dr. Julius Löwe. In den guten Guanosorten ist viel mehr Harnsäure als 2–3 Proc., wie man gewöhnlich annimmt, enthalten, aber zur Gewinnung derselben ist die bisher übliche Methode, Auskochen des Guanos mit ver-

dünnter Lauge in sofern unzureichend, als dadurch wohl die freie und an Alkalien gebundene, aber nicht die an alkalische Erden gebundene Harnsäure ausgezogen wird. Durch Benutzung des von Wetzlar und Fritzsche zuerst angegebenen Verhaltens der Harnsäure, sich in englischer Schwefelsäure zu lösen und beim Vermischen mit Wasser wieder gefällt zu werden, erhielt der Verf. aus den bessern Guanosorten 14—20 Proc. getrockneter roher Harnsäure, ein Resultat, welches den Guano zu einer schätzbaren Quelle der Gewinnung grosser Mengen von Harnsäure macht. Man verfährt dabei am besten auf folgende Weise: In einer Porzellanschale erhitzt man 1 Gewichtsth. englischer Schwefelsäure auf dem Wasserbade und trägt nach und nach 1 Gewichtsth. bei 100° getrockneten und zerriebenen Guanos unter Umrühren ein. Es entwickelt sich unter Aufschäumen Kohlensäure und Salzsäure. Man lässt so lange auf dem Wasserbade stehen, bis der Geruch nach Salzsäure fast verschwunden ist, verdünnt dann mit dem 12—15 fachen Volum Wasser, lässt absetzen, filtrirt den Niederschlag und wäscht mit Wasser bis der grösste Theil der Schwefelsäure entfernt ist. Darauf wird der Niederschlag in kleinen Portionen mit verdünnter Lauge ausgekocht und die filtrirte Lösung mit Salzsäure schwach angesäuert. Die ausgefällte Harnsäure ist gelb und hat krystallinische Structur. Zur vollständigen Reinigung und Entfernung des gelben Farbstoffes kann man die gut ausgewaschene und getrocknete Säure von Neuem in englischer Schwefelsäure auflösen und dieselbe Operation der Abscheidung wiederholen, wobei jedoch zu beachten ist, dass man nach und nach nur so viel Wasser zusetzt, als gerade zur Fällung der gelösten Harnsäure erforderlich ist, denn grössere Mengen Wasser ertheilen der gefällten Säure immer wieder eine gelbliche Farbe, indem das Pigment in concentrirter Schwefelsäure löslicher als in verdünnter zu sein scheint. Auch die von Wöhler und Heintz vorgeschlagenen Reinigungsmethoden der rohen Säure ergaben im vorliegenden Falle erwünschte Resultate und die Methode von Heintz lässt sich schon bei der ersten Fällung der Harnsäure aus dem alkalischen Filtrate mit gutem Erfolg in Anwendung bringen. (J. pr. Chem. 96, 408.)

---

**Berichtigung einer dem Morphium zugeschriebenen Reaction.** Von Prof. Dragendorff. Der Verf. hat früher (Jahresber. 1864, 728) angegeben: Kocht man Morphin mit nicht zu verdünnter phosphoriger oder unterphosphoriger Säure und vermischt dann die Flüssigkeit mit viel concentrirter Schwefelsäure, so färbt sich dieselbe röthlichviolett, mit etwas Salpetersäure gelblich, und dann in Berührung mit metallischem Kupfer erwärmt, grünlich bis prachtvoll blau. Bei einer Wiederholung der Versuche fand nun der Verf., dass die Färbung *auch ohne Morphin* hervorgerufen werde, dieselbe ist daher nicht dem Morphin eigenthümlich. Sie tritt ein, wenn man etwa 8 Cc. reine concentrirte Schwefelsäure mit 4—6 Tropfen gewöhnlicher Salpetersäure mengt, in dieses Gemisch einen Streifen Kupferblech bringt, erwärmt bis eine starke Gasentwicklung eintritt und dann die Flüssigkeit eine Zeit lang sich selbst überlässt. Sollte die Reaction ausbleiben, so kann man sie mitunter durch einen Tropfen Salpetersäure und Erwärmen hervorrufen. Schüttelt man die blaue Flüssigkeit, so entfärbt sie sich meistens, nimmt aber in vielen Fällen später wieder blaue Farbe an. Es rührt also die Färbung nur von der Einwirkung von Stickoxyd auf eine Lösung von Kupfervitriol in Schwefelsäure her und der Verf. fand Gmelin's Versuche hierüber (Handb. 3, 404) vollkommen bestätigt. Er erinnert daran, dass die Reaction ganz analog ist der Einwirkung von Stickoxyd auf Eisenvitriol. (Pharm. Zeitschr. f. Russl. 4, 414.)

---

**Ueber eine Eigenschaft der Gerbstoffe.** Von H. Reinsch. Aus der Mutterlauge von der Darstellung des äpfelsauren Kalkes aus den Früchten des Gerbersumachs wurde durch Behandeln mit Alkohol sehr reine,

eisenbläuende Gerbsäure erhalten. Als die sehr verdünnte Lösung der letzteren mit einigen Tropfen Eisenchlorid versetzt wurde, bis zur Schwarzfärbung, dann mit Ammoniak bis die Flüssigkeit rothbraun erschien und endlich mit Essigsäure schwach übersättigt, so setzte sich nach einigen Stunden das gerbsaure Eisenoxyd vollständig ab. Die überstehende Flüssigkeit war fast wasserhell und farblos, der Niederschlag liess sich leicht abfiltriren. Wurde in gleicher Weise mit eisengrünendem Gerbstoff (z. B. aus Berberizensaft) verfahren, so blieb die Flüssigkeit nach dem Zusatz von Essigsäure grün und setzt selbst nach 8 Tagen nichts ab. Behandelt man ein Gemenge beider Gerbstoffe auf obige Weise, so setzt sich das blaue gerbsaure Eisenoxyd ab, nur langsamer, während das grüne Salz gelöst wird. Vielleicht lässt sich darauf eine Trennung der beiden Arten von Gerbsäure gründen. (N. Jahrb. Pharm. 25, 82.)

---

**Ueber die Klärung der Zuckerlösungen zu Polarisations-Versuchen.** Von C. Scheibler. Gewöhnlich genügt zu diesem Zwecke ein Zusatz von Bleiessig. Zuweilen erhält man hierbei trübe Filtrate. In diesem Falle versetzt man die Zuckerlösung mit 10—20 Tropfen einer 5procentigen Gerbsäurelösung und fällt dann mit Bleiessig. Durch besondere Versuche wurde festgestellt, dass Gerbsäure das Drehungsvermögen des Zuckers in keiner Weise beeinflusst. (Zeitschr. f. Zuckerindust. 16, 32.)

---

**Ueber die Darstellung der Aepfelsäure aus den Früchten des Gerbersumachs.** Von H. Reinsch. Die zerriebenen Früchte wurden mit kaltem Wasser übergossen und 4 Tage lang unter häufigem Umrühren digerirt. Die Flüssigkeit wurde dann mit essigsaurem Blei gefällt und aufgekocht, wobei sofort ein fast schneeweisses äpfelsaures Blei gewonnen wurde. Der Verf. empfiehlt daher die Fruchtzapfen von Rhus coriaria als ganz besonders zur Darstellung von Aepfelsäure geeignet. – Ein anderer Theil des wässrigen Auszuges der Früchte des Gerbersumachs wurde in der Siedehitze mit Kreide gesättigt, wobei aber die Flüssigkeit fortwährend sauer blieb, wegen der freien Gerbsäure. Die eingedampfte Flüssigkeit lieferte viel und weissen äpfelsauren Kalk. — Aus vergährtem Berberizensaft konnte weder unmittelbar krystallisirtes äpfelsaures Blei, noch durch Behandeln mit Kreide äpfelsaurer Kalk erhalten werden.

(N. Jahrb. Pharm. 25, 81.)

---

**Das spec. Gewicht des Quecksilbers** ist von B. Stewart neu bestimmt worden. Er findet für dasselbe bei 4° bezogen auf Wasser von derselben Temperatur, die mit Regnault's Angabe genau übereinstimmende Zahl 13,594. (Chem. News 13, 103.)

---

**Ueber die gechlorten Derivate des Benzols.** Von E. Jungfleisch. Der Verf. ergänzt und berichtigt seine früheren Angaben (d. Zeitschr. N. F. 1, 672) über diese Körper. Den Siedepunct des *Monochlor-Benzols* findet der Verf. jetzt bei 133° (früher bei 136). Das spec. Gewicht bei 10° = 1,118. (Nach Sokoloff d. Zeitschr. N. F. 1, 602, ist es bei dieser Temperatur = 1,1347). Bei —40° krystallisirt das Monochlor-Benzol.

Das *Trichlor-Benzol* $C_6H_3Cl_3$ entspricht zwei isomeren Verbindungen [1]. Die eine hat Mitscherlich beschrieben, die andere, durch die Einwirkung von Chlor auf Benzol, bei Gegenwart von Jod, erhalten, schmilzt bei 16° und siedet bei 206°. Spec. Gewicht bei 10° = 1,575.

---

1) Nach der früheren Angabe ist Trichlorbenzol flüssig und identisch mit der Mitscherlich'schen Verbindung. Man vergl. auch Lesimple (d. Zeitschr. N. F. 2, 81). B.

Das *Tetrachlor-Benzol* $C_6H_2Cl_4$ schmilzt bei 139°. Spec. Gewicht bei 10° = 1,748.

*Pentachlor-Benzol* $C_6HCl_5$ schmilzt bei 69° und siedet gegen 270°. Sp. Gewicht bei 10° = 1,844.

Die Schmelzpuncte dieser Körper zeigen, der Reihe nach verglichen, keine Regelmässigkeiten. Stellt man aber die Derivate mit paaren und unpaaren Chloratomen zusammen, so hat man:

| | Schmelzp. | | | Schmelzp. | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_6H_5Cl$ | — 40° | | $C_6H_4Cl_2$ | 53° | |
| | | 56° | | | 86° |
| $C_6H_3Cl_3$ | + 16° | | $C_6H_2Cl_4$ | 139° | |
| | | 53° | | | 81° |
| $C_6H_3Cl_5$ | 69° | | $C_6Cl_6$ | 220° | |

Aehnliche Verhältnisse scheinen bei den Brom- und Nitroderivaten des Benzols aufzutreten. Alle Chlorderivate des Benzols, selbst Pentachlorbenzol, bilden Nitroderivate, über welche der Verf. nächstens berichten wird.

(Compt. rend. 62, 635.)

---

**Ueber das Vorkommen des Glycogens in den Mollusken.** Von J. Bizio. Die feingehackten Mollusken (Austern, Cardium edule, Mytilus edulis, Solen siliqua, Pecten jacobaeus) wurden 2 bis 3 Mal mit Wasser ausgekocht, die Auszüge eingedampft, mit Alkohol gefällt und der Niederschlag in sehr conc. Essigsäure gelöst. Die vom Ungelösten decantirte Flüssigkeit wird mit Alkohol gefällt und der Niederschlag wieder in Essigsäure gelöst. Man wiederholt diese Operation so oft, bis alle Mineralbestandtheile, namentlich viele Magnesia, entfernt sind. Zur Entfernung der beigemengten Albuminate digerirt man das Glycogen mit Eisessig, wäscht es dann mit Alkohol, hierauf mit Aether und trocknet bei 100°. Auf das Trockengewicht der Mollusken berechnet, lieferten Austern 9,5%, Cardium edule 14% Glycogen, Solen siliqua aber eine kaum bestimmbare Menge.

In diesen Mollusken geht das Glycogen mit grosser Schnelligkeit in die Milchsäuregährung über, so dass in den Fällen, wo viel Glycogen vorhanden ist, das Thier vor der Fäulniss geschützt wird. Aehnlich verhält sich das Glycogen aus Menschen- und Ochsenleber — Der Verf. hat das aus den Mollusken abgeschiedene Glycogen nur qualitativ untersucht und behält sich daher eine genauere Untersuchung desselben vor. (Compt. rend. 62, 675.)

---

**Ueber den Einfluss der Erden auf das Rotationsvermögen des Rohrzuckers.** Von H. Bodenbender. Die vom Verf. angewendeten Lösungen enthielten nur so viel Kalk u. s. w., dass auf 1 Atom Zucker nicht über 1 Atom der Erden enthalten war. In 100 Cc. z. B. 18 Grm. Zucker und bis zu 3 Grm. CaO. Alle Angaben beziehen sich auf 17,5°. Aus dem Mittel vieler Versuchsreihen ergiebt sich:

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 Theil Kalk | hebt den Polarisationseffect von | 1,12 | Grm. | Zucker | auf. |
| 1 „ Baryt | „ „ „ | 0,426 | „ | „ | „ |
| 1 „ Strontian | „ „ „ | 0,597 | „ | „ | „ |

Diese Mengen stehen im umgekehrten Verhältnisse der Atomgewichte der Erden, d. h. gleiche Atomgewichte der Erden heben den Polarisationseffect von gleichviel Zucker auf. Bedeutet A das Atomgewicht der Erde, n die Zuckermenge, deren Effect durch 1 Theil der Erde aufgehoben wird, so hat man $A \cdot n = 31,35$. — Es ergiebt sich aus Obigem, dass beim Zusammenkommen des Zuckers und der Erden wirklich chemische Verbindungen entstehen, gebildet aus gleichen Atomen Zucker und Erde. Durch Zusatz von Essigsäure wird bekanntlich der Einfluss der Erden aufgehoben. Es wäre interessant das Rotationsvermögen von Lösungen zu untersuchen, die auf 1 Atom Zucker mehr als 1 Atom Erde enthalten.

(Zeitschr. f. Rübenzuckerindust. 15, 167.)

---

**Ueber die Einwirkung des Chlorbenzols auf Bernsteinsäureäther.** Von K. Kraut. Ein Gemisch beider Flüssigkeiten nach gleichen Atomen erleidet beim Destilliren nur zum kleinsten Theil eine Zersetzung, erhitzt man aber in zugeschmolzenen Röhren auf 250° einige Stunden, so erfolgt Zersetzung in Chloräthyl, Benzoëäther und Bernsteinsäureanhydrid:

$$\left.\begin{matrix} C_4H_4O_2 \\ (C_2H_5)_2 \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} C_7H_5O \\ Cl \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_7H_5O \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O + C_4H_4O_2 \Big\} O$$

Das Bernsteinsäureanhydrid schmilzt bei 119,6°, es ist in kaltem und kochendem Aether sehr wenig löslich, es kann, ohne dass Aetherbildung bemerkbar wird, aus kochendem absolutem Alkohol umkrystallisirt werden und scheidet sich aus dieser Flüssigkeit schon bei geringer Temperaturerniedrigung in langen Nadeln ab. (Ann. Ch. Pharm. 137, 254.)

---

**Ueber die Wirkung der Schwefelsäure auf die flüchtigsten Bestandtheile des Steinkohlentheeröls.** Von Gr. Williams. Wie der Verf. gefunden hat, geht das sowohl aus Cautschen wie aus Terpentinöl bereitete *Cymol* in polymere Modificationen über. — Rectificirt man sehr grosse Mengen (200—300 Gallonen) rohen Benzols und fängt nur die flüchtigsten Theile auf, so erhält man eine Flüssigkeit, die grösstentheils unter 70° siedet und noch viel Benzol enthält. Behandelt man sie mit dem 10-fachen Volumen Schwefelsäure, so bleibt eine wechselnde Menge ungelöst, die man durch wiederholtes Behandeln mit Schwefelsäure und Waschen mit Kali reinigt. Beim Rectificiren des Unlöslichen über Natrium stieg das Thermometer von 70° bis über 360°. Das Meiste ging gegen 215° über und entsprach der Formel $C_{12}H_{18}$ (*Phenyl-Hexyl*). Die Dampfdichte entsprach ebenfalls dieser Formel. Das spec. Gewicht dieses Körpers ist = 0,8731 bei 13°. Er scheint sich an der Luft zu oxydiren. Durch Reduction der Nitroverbindung desselben mit Essigsäure und Eisen wird eine sehr hoch siedende Base erhalten. Wahrscheinlich enthält das rohe Phenyl-Hexyl Homologe dieses Körpers. (Chem. News. 13, 73.)

---

**Ueber ein Reductionsproduct der Chloroxynaphtylsäure.** Von H. Köchlin. Eine alkalische Lösung von chloroxynaphtylsaurem Natron wird 15—20 Min. lang mit Zinkpulver gekocht. Man versetzt dann die decantirte Flüssigkeit mit Ammoniak, wobei sie nach einigen Stunden grün wird und neutralisirt sie hierauf mit einer Säure. Dadurch werden braune Flocken gefällt, die beim Trocknen grün werden und einen metallischen Reflex annehmen. Dieser Körper ist in Wasser unlöslich, in conc. Schwefelsäure löst er sich mit grüner Farbe und fällt daraus auf Wasserzusatz violett heraus. In Alkohol löst er sich mit violetter Farbe. Mit Wasser verdünnt wird die Lösung blau und dann auf Säurezusatz roth. Die alkoholische ammoniakalische Lösung ist durchsichtig blau, im reflectirten Licht carminroth. Der Körper lässt sich als Farbstoff anwenden.

(Dingl. pol. J. 179, 67.)

---

**Ueber Wasserstoffentwicklung an der Anode.** Von W. Beetz. Wenn man die Lösung eines Alkali- oder alkalischen Erdsalzes zwischen Magnesiumelectroden zersetzt, so bleibt der negative Poldraht in seinem Ansehen und Gewicht unverändert, der positive wird aufgelöst und zwar unter Entwicklung von Wasserstoff. Eine solche Wasserstoffentwicklung an der Anode ist schon von Wöhler und Buff (Ann. Ch. Pharm. 103, 218) beobachtet worden, hier aber war die Zersetzung wegen Siliciumwasserstoffbildung verwickelter.

Der Verf. fand durch sehr ausführliche Versuche, dass diese Wasserstoffentwicklung von einem gegen Magnesium electrisch negativen *Suboxyd* herrührt, das als schwarzer Ueberzug den + Draht umgiebt und dieses

löst sich unter Wasserstoffentwicklung zu Magnesia oder einem basischen Magnesiumsalz, je nach der Lösung, in welche man die Magnesiumdrähte taucht.

Der Verf. glaubt, dass der Hergang bei der Wasserstoffentwicklung am positiven Aluminiumdraht aus gleicher Ursache abzuleiten ist.

(Pogg. Ann. 127, 45.)

---

**Bemerkungen zu einer Abhandlung Butlerow's** [1]. Von A. Crum-Brown. In einer in dieser Zeitschrift N. F. 1, 616 mitgetheilten Abhandlung Butlerows über die tertiären Alkohole finde ich die folgende Bemerkung: „Die Structurformeln anlangend, bemerkt der Verf., dass es gegen die strenge Consequenz derselben verstösst, wenn Crum-Brown (on the theory of isomeric compounds) nur *einen* Kohlenwasserstoff $C_4H_{10}$ für möglich hält. Dass es zwei isomere $C_4H_{10}$ geben kann, hat der Verf. schon früher (Zeitsch. f. Ch. u. Pharm. 1864, 529) hervorgehoben. Ebenso ergaben sich nicht bloss zwei Structurformeln für $C_4H_9Cl$, wie Crum-Brown meint, sondern vier, für $C_5H_{11}Cl$ viel mehr als bloss drei u. s. w."

$$C_4H_9Cl = \begin{cases} CH_2Cl \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_3 \end{cases} \quad \begin{cases} CH_3 \\ CHCl \\ CH_2 \\ CH_3 \end{cases} \quad CH\begin{cases} CH_2Cl \\ CH_3 \\ CH_3 \end{cases} \quad CCl\begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{cases}$$

Es scheint, dass Prof. Butlerow eine in meinem Räsonnement enthaltene Clausel übersehen hat, die gerade zu dem Zwecke eingefügt war, um dem von ihm begangenen Missverständniss vorzubeugen. Ich sage in meiner Abhandlung (The theory of isomeric compounds. Transactions of the Royal Society of Edinburgh, 23, [3], 709): „There may be two formulae for $C_3H_7Cl$, two for $C_4H_9Cl$, three for $C_5H_{11}Cl$ etc. without varying the mode of arrangement of the Carbon atoms inter se."

Dies stimmt genau mit Butlerow's Formeln überein, denn in den vier Structurformeln, die er für $C_4H_9Cl$ giebt, finden wir zwei verschiedene Gruppirungen der Kohlenstoffatome unter einander, nämlich in der ersten und zweiten C-C-C-C- und in der dritten und vierten $C\begin{cases} -C \\ -C \\ -C \end{cases}$

Was ich meinte war, *dass für den besonderen Fall der Anordnung aller Kohlenstoffatome in einer einfachen Reihe*, so wie wir sie in den Alkoholradicalen der Fettsäurereihe und deren Hydrüren annehmen, nur zwei Formeln für $C_3H_7Cl$, drei für $C_5H_{11}Cl$ u. s. w. möglich seien. Bezüglich der Chloride habe ich diese Bedingung (wenn auch vielleicht nicht mit genügender Klarheit) ausdrücklich angegeben und wenn ich es bei den Kohlenwasserstoffen unterlassen habe, so geschah dies nur, weil ich unter „Propyl", „Butyl" u. s. w. nur die *normalen*, nicht aber die mit diesen isomeren Radicale, wie Pseudopropyl und Pseudobutyl, $CH\begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases}$ und $CH\begin{cases} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_3 \end{cases}$ verstanden wissen wollte. In der That stimmen, in Bezug auf alle denkbaren Isomerien, Butlerow's und meine Ansichten im Wesentlichen überein, wie ja überhaupt in dieser Sache, wenigstens auf dem Standpuncte der Atomicitätstheorie, wohl kaum Meinungsverschiedenheiten möglich sind. Der einzige Punct, in dem unsere Ansichten aus einander gehen, ist die Constitution der ungesättigten Verbindungen. Butlerow meint, dass diese Körper zweiatomigen Kohlenstoff enthalten können, während ich (ohne gerade die Möglichkeit solcher Kohlenstoffatome zu bestreiten) glaube, dass alle Thatsachen darauf hinweisen, dass der Kohlenstoff in allen seinen Verbindungen, das CO (und CS ?) allein ausgenommen, vieratomig ist.

1) C = 12; O = 16; S = 32.

---

# Bildung des salpetersauren Ammoniumoxyds bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Amylalkohol.

Von N. Bunge.

Um salpetrigsaures Amyloxyd darzustellen, leitete man salpetrige Säure (aus 1 Th. Stärke und 8 Th. Salpetersäure bereitet) in Amylalkohol, welcher im Wasserbade erwärmt wurde. Dabei bildeten sich am Ende der Operation in der Retorte, sowie nach einigem Stehen im Destillat weisse Krystalle. Da man sie für eine organische Verbindung hielt, wurden sie mit Alkohol gewaschen und einigemal aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhielt auf diese Weise einen ganz weissen fein krystallinischen Körper, der sich bei näherer Untersuchung als salpetersaures Ammoniumoxyd erwies. Er löste sich leicht in Wasser; seine Lösung gab mit Platinchlorid einen gelben krystallinischen (aus Octaedern bestehenden) Niederschlag; mit Kalilauge erwärmt entwich Ammoniak, mit Schwefelsäure und Eisenvitriol versetzt wurde sie braun. Auf einem Platinblech erwärmt verflüchtigten sich die erhaltenen Krystalle ohne Rückstand. Die angeführten Reactionen konnten schon allein genügen, um den in Rede stehenden Körper für salpetersaures Ammoniumoxyd zu erklären; um sich aber davon völlig zu überzeugen, wurde die erhaltene Verbindung wie ein organischer Körper analysirt[1]).

0,15225 der Verbindung gaben beim Verbrennen keine merkliche Menge $CO_2$ und 0,0685 $H_2\Theta$, was 4.99% entspricht. Die Formel des wasserfreien salpetersauren Ammoniumoxyds fordert 5% $H_2O$.

Das oben angeführte stellt also ausser allem Zweifel, dass die erhaltene Verbindung wasserfreies salpetersaures Ammoniumoxyd ist.

Dieses sonderbare Auftreten des salpetersauren Ammoniumoxyds kann vielleicht durch folgende Betrachtung erklärt werden. Das rothbraune Gas, welches sich bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Stärke bildet, ist nach Einigen ein Gemenge von Untersalpetersäure und Stickoxyd (Graham-Otto's Lehrb. 4. Aufl. II, 1, 443). Diese beiden Gase in erwärmten Amylalkohol geleitet, wirken auf diesen Körper von einander unabhängig. Das Stickoxyd, welches nach vielen Reactionen als das Radical der salpetrigen Säure betrachtet werden kann, bildet hierbei salpetrigsaures Amyloxyd, Ammoniak und Wasser.

$$5 \left.\begin{matrix} \mathrm{C_5H_{11}} \\ \mathrm{H} \end{matrix}\right\}\Theta + 3\ \mathrm{N_2\Theta_2} = 5 \left.\begin{matrix} \mathrm{C_5H_{11}} \\ \mathrm{N\Theta} \end{matrix}\right\}\Theta + \mathrm{NH_3} + \mathrm{H_2\Theta}$$

Die Untersalpetersäure ihrerseits bildet mit Amylalkohol, wie ich es unlängst zu zeigen gesucht habe (diese Zeitschr. N. F. 2, 82), salpetrigsaures Amyloxyd und Salpetersäure.

1) Die Analyse wurde in einer eisernen Röhre nach der Methode von Clöez (Ann. Chim. Phys. Série 3. 68, 394) ausgeführt.

$$\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}NO_2\\NO\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}NO\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\}O$$

Das nun vorhandene Ammoniak und die Salpetersäure vereinigen sich und bilden salpetersaures Ammoniumoxyd. — Ist dem so, was jedenfalls noch bewiesen werden muss, so würde dieses einen kräftigen Beweis dafür liefern, dass die sogenannte salpetrige Säure, aus Stärke und Salpetersäure bereitet, ein Gemenge von Untersalpetersäure und Stickoxyd ist.

Kiew, $^{14}/_{26}$ März 1866.

---

## Reductionsproducte des Isatins.

Von C. A. Knop.

(Journ. pr. Chem. 97, 65.)

In einer vorläufigen Notiz (diese Zeitschr. N. F. 1, 273) hat der Verf. bereits mitgetheilt, dass bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Isatin in alkalischer Lösung eine neue Säure, die *Hydrindinsäure* $C_8H_7NO_2$ entsteht. Diese Säure krystallisirt aus Alkohol in blendend weissen, durchsichtigen, luftbeständigen Krystallen, löst sich in 12 Th. kalten, 6 Th. kochenden Wassers, in 15 Th. kalten und 10 Th. kochenden absoluten Alkohols. Sie fängt über 130° an sich allmählich zu zersetzen und schmilzt bei 180° zu einer violetten Flüssigkeit, die beim Erkalten strahlig erstarrt und zwar sehr schwer, aber noch vollständig in Wasser löslich ist. Bei 195° setzen sich im Röhrchen Anilintröpfchen an und das Ganze ist zu einer rosarothen, amorphen Masse umgewandelt. Die wässrige Lösung der Säure wird an der Luft in Folge von Oxydation sehr bald rosaroth und immer dunkler, beim Erhitzen geschieht dies noch rascher und nach dem Abdampfen erhält man dann als Rückstand Isatin und Indin in wechselnden Mengen. Ueberlässt man aber eine wässrige Lösung sich selbst, so geht die Oxydation langsamer von statten und der Rückstand besteht dann aus einem schmutzig gelben, in Kali löslichen und mit Salzsäure daraus wieder fällbaren Pulver, in welchem sich weder Isatyd, noch Isatin oder Indin nachweisen lässt. Die Hydrindinsäure vereinigt sich mit einem Mol. Salzsäure zu einer in grossen warzenförmigen Krusten krystallisirenden Verbindung. Auch conc. Schwefelsäure löst sie unter violetter Färbung und auf Wasserzusatz fallen dann weisse Flocken einer Verbindung mit 1 Mol. Schwefelsäure + Wasser nieder, die sich an der Luft violett färben und zu einer strahlig krystallinischen Masse eintrocknen. Salpetersäure von 1,20 spec. Gewicht bewirkt bei gelindem Erwärmen eine heftige Reaction, auf Zusatz von Wasser scheiden sich röthliche Oeltropfen ab, die nach Ni-

trobenzol und Bittermandelöl riechen. Auch das hydrindinsaure Silber liefert bei allmählichem Erhitzen auf 60° unter Metallreduction Bittermandelöl. Die freie Säure reducirt salpetersaures Silber und verwandelt sich dabei in Isatin. Ammoniak färbt die wässrige und alkoholische Lösung der Säure sofort violett und fällt beim Kochen einen violetten, in Salzsäure löslichen Farbstoff. — Die Zusammensetzung der Salze veranlasst den Verf. die obige Formel der Säure zu verdoppeln und sie als eine zweibasische Säure zu betrachten, in welcher noch ein drittes und vielleicht auch noch ein viertes Wasserstoffatom vertreten werden kann. Mit Ausnahme des Natronsalzes sind die Salze in Wasser und Alkohol schwer löslich, in Alkohol und Aether unlöslich. Sie krystallisiren schwer, sind trocken luftbeständig, oxydiren sich aber leicht in der Lösung und geben mit Ammoniak die charakteristische violette Reaction der Säure. Das Kupfersalz verliert bei 110° 1 Aeq. Wasser, die anderen Salze verlieren bei 130° noch kein Krystallwasser, färben sich jedoch schon bei dieser Temperatur und liefern im Proberöhrchen weiter erhitzt Anilin und ein Sublimat von weissen, flimmernden Blättchen.

*Hydrindinsaures Blei* $\mathrm{C_{16}H_{11}Pb_3N_2O_4 + PbHO + 3H_2O}$ ist ein weisser, aus kleinen prismatischen Krystallen bestehender Niederschlag, den basisch essigsaures Blei in der Lösung des Natronsalzes erzeugt. Er muss mit Alkohol gewaschen und unter dem Exsiccator der Luftpumpe neben Schwefelsäure und einem Gemisch von Kalk und Eisenvitriol getrocknet werden, sonst färbt er sich in Folge von Oxydation roth oder dunkelbraun.

*Hydrindinsaures Silber* $\mathrm{C_{16}H_{11}Ag_3N_2O_4 + 5H_2O}$ ist ein gelblich weisser, krystallinischer oder flockiger Niederschlag, der sich am Licht nur sehr langsam färbt, gegen Wärme und Feuchtigkeit aber sehr empfindlich ist.

*Hydrindinsaures Kupfer* $\mathrm{C_{16}H_{11}Cu_3N_2O_4 + 5H_2O}$ krystallisirt aus der mit essigsaurem Kupfer versetzten Lösung des Natronsalzes unter dem Exsiccator in regelmässigen Rhomboëdern.

*Hydrindinsaures Baryum* $\mathrm{C_{16}H_{12}Ba_2N_2O_4 + 4H_2O}$ bildet kleine weisse, würfelförmige Krystalle.

*Hydrindinsaures Natrium* $\mathrm{C_{16}H_{12}Na_2N_2O_4 + 4H_2O}$ krystallisirt bei der Darstellung der Säure in warzenförmigen Krusten aus und wird durch Aetheralkohol aus der concentrirten Lösung in silberglänzenden Schüppchen gefällt.

*Substitutionsproducte der Hydrindinsäure.* Leitet man in die kalt gesättigte alkoholische Lösung der Säure Chlorgas, so scheiden sich schon nach den ersten Blasen gelbliche Nadeln von *Chlorhydrindinsäure* $\mathrm{C_8H_6ClNO_2}$ aus, bei weiterem Einleiten fallen mehr schmutzig aussehende Schüppchen von *Bichlorhydrindinsäure* $\mathrm{C_8H_5Cl_2NO_2}$ in grosser Menge. Setzt man zu der wässrigen Lösung Brom im Ueberschuss und schüttelt, so scheiden sich rothe Blättchen von *Bibromhydrindinsäure* $\mathrm{C_8H_5Br_2NO_2}$ zuerst aus, während aus der überstehenden Flüssigkeit nach dem Verdampfen des Broms prächtige

hellrothe Krystallgruppen von *Bromhydrindinsäure* $C_8H_6BrNO_2$ anschiessen. Die beiden gechlorten Säuren sind identisch mit der $\beta$-Chlorisatinsäure und $\beta$-Bichlorisatinsäure, welche Erdmann beim Behandeln von Chlorisatyd mit Kali erhielt. Der Verf. schliesst dies daraus, dass das Isatyd selbst beim Erhitzen mit weingeistigem Kali auf 130° sich in Isatin und Hydrindinsäure spaltet

$$\underbrace{C_{16}H_{12}N_2O_4}_{\text{Isatyd}} = \underbrace{C_8H_5NO_2}_{\text{Isatin}} + \underbrace{C_8H_7NO_2}_{\text{Hydrindinsäure}}$$

und dass es mit Natriumamalgam sowohl in wässriger, wie alkoholischer Lösung sehr leicht in Hydrindinsäure übergeht.

*Indin.* Wenn der Hydrindinsäure Wasser entzogen wird, so muss daraus, je nachdem ob man sie als $C_8H_7NO_2$ oder $C_{16}H_{14}N_2O_4$ betrachtet, entweder Indigo $C_8H_5NO$ oder das polymere Indin $C_{16}H_{10}N_2O_2$ entstehen. Der Versuch gelingt mit Chlorzink aber nicht nach Willkür. Glycerin ist am geeignetsten dazu. Kocht man eine Lösung der Säure anhaltend damit, so färbt sie sich tief roth; man verdünnt, wenn die Menge des ausgeschiedenen Körpers sich nicht mehr vermehrt, mit Wasser und etwas Salzsäure, filtrirt nach 24 Stunden das ausgeschiedene Indin, wäscht es mit kochendem Wasser und fällt es mit Salzsäure. Dieses Indin ist ein violett rothes amorphes Pulver, unlöslich in kochendem Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol und Aether. Schwefelsäure lässt es unverändert. Beim Erhitzen schmilzt es und zersetzt sich ohne zu sublimiren. Mit alkoholischem Kali gekocht giebt es Hydrindin. Die Analysen ergaben genau mit der Formel $C_{16}H_{10}N_2O_2$ übereinstimmende Zahlen. Der Verf. glaubt, dass die Ursache, weshalb die zu verschiedenen Zeiten früher ausgeführten Analysen des Indins erheblich von dieser Formel abweichen, nicht in einer Verunreinigung des Indins mit Hydrindin (welches durch wiederholtes Auskochen mit 80proc. Weingeist entfernt werden kann), sondern vielmehr darin zu suchen sei, dass zwei Körper Indin mit 10 und 12 Atomen Wasserstoff existiren, die als polymer und isomer dem blauen und weissen Indigo betrachtet werden können. Als der Verf. Indin nach Laurent's Methode aus Isatyd, Kali und Alkohol darstellte, erhielt er ein Präparat, welches nach wiederholtem Auskochen mit gewöhnlichem Alkohol nach der Formel $C_{16}H_{12}N_2O_2$ zusammengesetzt war. Mit dieser Formel stimmen auch die Analysen von Laurent, List und Erdmann überein. Der Verf. nennt dieses aus Isatyd entstehende Indin $\beta$-Indin, das aus der Hydrindinsäure $\alpha$-Indin.

*Reduction des Isatins mit Natriumamalgam in saurer Lösung. Isatan* $C_{32}H_{26}N_4O_6$. Isatin wird unter Abkühlung in Natronlauge gelöst, so viel verdünnte Schwefelsäure zugesetzt, dass dieselbe ein wenig vorwaltet und darauf unter Abkühlung abwechselnd flüssiges Natriumamalgam und verdünnte Schwefelsäure zugesetzt, so dass letztere stets im Ueberschuss ist. Sobald die Flüssigkeit hellgelb geworden ist, wird sie mit Natron neutralisirt und mit Aether behandelt.

Aus diesem krystallisirt das Isatan in kleinen weissen Würfeln, die aus kochendem absoluten Alkohol umkrystallisirt werden. Sie sind in Wasser unlöslich, Salzsäure zersetzt sie nicht, Schwefelsäure löst sie zu einer bald dunkelbraun werdenden Flüssigkeit, aus der Wasser harzartige Flocken fällt; kalte Salpetersäure greift sie nicht an, siedende verwandelt sie in ein violettes Pulver. Bis zum Schmelzen erhitzt, werden sie rothbraun und es sublimiren rothe krystallinisch erstarrende Tropfen. Mit Kalilauge erwärmt, liefern sie kleine prismatische Krystalle des Kalisalzes. Das Silbersalz $C_{32}H_{22}Ag_4N_4O_6$ scheidet sich, wenn die alkoholische Lösung mit salpetersaurem Silber und einigen Tropfen Ammoniak versetzt wird, als weisser, am Licht sich langsam färbender Niederschlag ab. Bei zweistündigem Erhitzen des Isatans mit alkoholischem Kali auf 130° erhält man eine hellrothe Flüssigkeit, aus der verdünnte Salzsäure harzartige Flocken von *Indiretin* $C_{16}H_{16}N_2O_4$ fällt, während in der Lösung ausser Chlorkalium hydrindinsaures Kalium bleibt. Die Zersetzung erfolgt demnach nach der Gleichung:

$$C_{32}H_{26}N_4O_6 + 2KHO = C_{16}H_{12}K_2N_2O_4 + C_{16}H_{16}N_2O_4.$$

*Reduction des Isatins mit Zinn und Salzsäure. Indiretin* $C_{16}H_{16}N_2O_4$. 50 Grm. Isatin, 150 Grm. granulirtes Zinn und 600 Grm. Salzsäure von 1,19 spec. Gewicht werden gekocht, so lange sich noch Wasserstoff entwickelt, darauf wird filtrirt, mit Wasser verdünnt und mit Schwefelwasserstoff das Zinn gefällt. Nachdem aus dem Filtrat der Schwefelwasserstoff durch Kohlensäure entfernt ist, wird mit kohlensaurem Natron neutralisirt und so viel Natronhydrat zugesetzt, bis die zuerst eintretende rothe Färbung verschwunden und die Flüssigkeit wieder gelb ist. Man extrahirt darauf mit Aether und lässt diesen verdunsten. Die conc. ätherische Lösung riecht sehr stark nach Benzoëäther. Das zurückbleibende Harz wird in Alkohol gelöst und mit Thierkohle entfärbt oder durch wiederholte Behandlung mit absolutem Aether gereinigt. Die sich allmälig bildenden prismatischen Krystallnadeln sind einige Tage weich und klebrig, erstarren dann aber und lassen sich zerreiben. Das Indiretin löst sich leicht in Kali und wird durch Säuren daraus wieder gefällt, in Alkohol und Aether ist es leicht, in Wasser theilweise löslich. Die Lösungen oxydiren sich leicht an der Luft. Mit Silbernitrat und einigen Tropfen Ammoniak fällt aus der alkoholischen Lösung ein Silbersalz $C_{16}H_{14}Ag_2N_2O_4$ in gelben Schüppchen.

Als der Verf. bei der Darstellung des Indiretins versuchte, die vom Schwefelzinn befreite Flüssigkeit im Wasserbade abzudampfen, schied sich bei zunehmender Concentration ein violett rothes Pulver ab, welches weder Indin noch Chlorindin war. Wird dasselbe auf 180° erhitzt, so sublimirt ein gelber Körper in glänzenden Flittern und nach kurzer Zeit ist die ganze Masse quantitativ in diese Flittern verwandelt. Dieselben werden weder von Schwefelsäure, rauchender oder siedender Salpetersäure, noch von Kalihydrat, Aether, Alkohol,

Benzol u. s. w. angegriffen. Ihr Schmelzpunct muss weit über 300° liegen. Der Verf. glaubt, dass dieser Körper eine ähnliche Zusammensetzung wie der Indigo habe.

---

*Ueber Isatinbereitung.* Der Erfolg hängt wesentlich ab von der angewendeten Menge Wasser, mit welcher der Indigo verrieben ist, und der Art und Weise, wie die Salpetersäure zugesetzt wird. Man nehme 500 Grm. sehr fein geriebenen Indigo, 1,5 Liter Wasser, erhitze in einer mindestens acht Mal so grossen Porzellanschale zum Kochen, entferne vom Feuer und setze 320 Grm. rohe Salpetersäure von 1,35 spec. Gewicht zu, wenn der Indigo durch die Vitriolküpe 45 Procent, 350 Grm. Salpetersäure, wenn er 50 Proc. Indigblau ergab, und zwar dreist und in so kurzen Zwischenräumen, wie es die aufsteigende Masse nur erlaubt. Zu Ende der Operation wird viel eher schon gebildetes Isatin bei weiterm Zusatz von Säure zerstört, als der letzte Rest des Indigo noch oxydirt. Wenn man etwas Indigo der Einwirkung entgangen glaubt, ist es sehr zweckmässig, die Masse nach dem ersten Auskochen mit Wasser nochmals mit einer kleinen Menge Salpetersäure zu behandeln. Die weitere Behandlung des rohen Isatins geschieht nach bekannter Methode.

---

## Zur Kenntniss der Gadoliniterden.

Von M. Delafontaine.

(Arch. phys. nat. 1866.)

Der Verf. ergänzt und berichtigt zum Theil seine früheren Angaben (d. Zeitschr. N. F. 1, 266). Die Eigenschaften der *Yttererde* werden ziemlich übereinstimmend angegeben. Die Erde bleibt selbst nach dem heftigsten Glühen weiss und giebt mit Borax eine farblose Perle. Kohlensaurer Baryt fällt die Yttererde aus ihren Lösungen in der Siedehitze, aber auch dann nur unvollständig. — Die in der Wärme krystallisirte *schwefelsaure Yttererde* $3(YtO.SO_3) + 8HO$ bildet kleine durchsichtige, farblose Krystalle, die isomorph mit dem schwefelsauren Didym sind. Das wasserhaltige Salz löst sich sehr langsam in kaltem Wasser, hat man es aber vorher getrocknet, so löst es sich sehr rasch. Es ist in kaltem Wasser löslicher als in heissem. Das *schwefelsaure Yttererde-Kali* ist in Wasser und in einer Lösung von schwefelsaurem Kali sehr leicht löslich. — Eine selbst syrupdicke Lösung von *salpetersaurer Yttererde* ist farblos. Das Salz schmilzt zu einem klaren farblosen Glase, welches beim Erkalten zu einer blättrigen Masse gesteht. Bei beginnender Zersetzung färbt es sich gelb, sobald es eine Spur einer fremden Beimengung enthält. Beim Uebergiessen mit Wasser bleibt dann ein gelber Rückstand zurück, der vorzugsweise

aus den fremden Erden besteht. — *Oxalsaure Yttererde* $YtO.C_2O_3 + HO$ durch Fällen einer verdünnten Lösung des schwefel- oder salpetersauren Salzes mit Oxalsäure erhalten. Das eine Atom Wasser entweicht erst bei der Zersetzung des Salzes. Fällt man Yttererdelösung mit oxalsaurem Ammoniak, so erhält man ein Doppelsalz. — Die Reindarstellung der Yttererde ist sehr schwierig, der Verf. reinigte sein Material durch Behandeln mit kohlensaurem Baryt, partielles Fällen mit Ammoniak und theilweises Zersetzen des salpetersauren Salzes.

Wäscht man das nach Mosander erhaltene *schwefelsaure Erbin-Kali* mit einer kalt gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali, so wird das Salz immer heller und *zeigt keine Absorptionsstreifen mehr.* Der Erbinerde kommt also diese Eigenschaft *nicht* zu. Erbinerde, durch Glühen des Oxalates erhalten, ist hellgelb. Wirft man die geglühte Erde in Wasser, so erscheinen die sich zuletzt absetzenden Antheile noch heller. Erbinerdehydrat ist weiss, es hinterlässt beim Glühen dunkelorangegelbes Oxyd. Glüht man die Erde im Wasserstoffstrome, so wird sie unter Reduction weiss, und färbt sich dann nicht mehr an der Luft. Sehr verdünnte Säuren (1 : 50) lösen die geglühte Erde langsam aber vollständig. Erbinerde löst sich in conc. Schwefelsäure nicht mit der rothen Farbe des Ceroxydul-Oxyds. Die Lösungen in Säuren sind farblos oder schwach rosenroth. Beim Lösen der Erde in verdünnter Salpetersäure muss das Zusammenbacken derselben durch Rühren vermieden werden, sonst bildet sich das in verdünnter Salpetersäure schwer lösliche basische Salz. — Vor dem Löthrohr verhält sich Erbinerde wie Yttererde. Kohlensaurer Baryt fällt in der Kälte und bei Siedehitze die Erbinerde nicht vollständig. — Die *schwefelsaure Erbinerde* ist röthlich gefärbt. Die bei 60—80 oder bei 100° abgeschiedenen Krystalle haben die Zusammensetzung $3(ErO.SO_3) + 8HO$. — Das *schwefelsaure Erbinerde-Kali* ist in Wasser leicht löslich. — Wie schon Mosander fand, wird Erbinerde von Chlor vollständig gelöst. — *Kohlensaure Erbinerde* ist in kohlensaurem Ammoniak etwas weniger löslich als kohlensaure Yttererde. — Das *Atomgewicht* der Erbinerde hält der Verf. für etwas kleiner, als er früher angegeben. — Der Verf. hat in seiner Erbinerde weder Cer noch Didym nachweisen können. Die nach Mosander dargestellte Erde wurde in salpetersaurer Lösung einige Stunden mit überschüssigem $BaO.CO_2$ digerirt und dann wieder in schwefelsaures Kalidoppelsalz übergeführt. Um rasch eine erbinreiche Erde darzustellen, versetzt man eine sehr concentrirte Lösung der Erden mit viel einer heissgesättigten Lösung von $KO.SO_3$ und giebt noch Krusten dieses Salzes hinzu. Nach dem Erkalten wird die Lauge abgegossen und das Salz mit einer kalten Lösung von $KOSO_3$ behandelt, welche nun wesentlich Erbinsalz auszieht.

Die in der früheren Abhandlung beschriebene *Terbinerde* scheint von der wahren Terbinerde Mosander's verschieden zu sein. *Didym* hat der Verf. bis jetzt nicht darin nachweisen können.

*Erbinerde von Bahr und Bunsen.* Diese durch die Absorptionsstreifen ausgezeichnete Erde (d. Zeitschr. N. F. 2, 73) ist hellrosenroth, löst sich leicht in Säuren. Das durch Glühen erhaltene basisch-salpetersaure Salz ist krystallinisch und löslich. Kohlensaurer Baryt verhält sich ebenso wie gegen Ytter- oder Erbinerde. Das kohlensaure Salz ist in kohlensaurem Ammoniak weniger löslich als die kohlensaure Yttererde. Das Leuchten mit grünem Licht ist für diese Erde charakteristisch. Das schwefelsaure Kalidoppelsalz ist in schwefelsaurem Kali löslicher als das entsprechende Erbinerdesalz. Der Verf. hält diese Erde für die eigentliche *Terbinerde* Mosander's.

In allen Lösungen, die nicht mit zuviel schwefelsaurem Kali ausgefällt sind, beobachtet man einen Absorptionsstreifen in der Nähe der Fraunhofer'schen Linie D. Es lässt dieses auf eine neue, vom Didym verschiedene Erde schliessen.

Das *Atomgewicht* der *Yttererde* hat der Verf. aus der Analyse des reinen schwefelsauren Salzes abgeleitet. Durch Glühen bei Dunkelrothgluth wurde das Wasser ausgetrieben, der Rückstand wurde dann in Wasser gelöst und mit oxalsaurem Ammoniak gefällt. Der Niederschlag hinterliess beim Weissglühen reine Yttererde. Die Analysen ergaben das Atomgewicht Yt = 29,24.

---

# Notiz über die Refractionsäquivalente und optischen Atomzahlen der Grundstoffe.

Von A. Schrauf.

(Pogg. Ann. 127, 344.)

Betrachtet man das Licht als durch die Schwingungen der Materie hervorgebracht, so gelangt man aus mechanischen Gesetzen für jede Kraftäusserung zur Formel: $\mu^2 = 1 + m\frac{s^2}{\lambda^2}v^2\frac{x_v}{x_w(x_w - x_v)}$. Die Grössen dieser Formel haben folgende Bedeutung: $\mu$ Brechungsexponent, m Masseneinheit, $x_v$ verzögernde Kraft; diese drei gelten für den untersuchten Stoff; hingegen s die Vibrationsamplitude, $\lambda$ die Wellenlänge, $x_w$ die ursprünglich wirkende Kraft für den Ausgangspunct der Bewegung, den sogenannten leeren Raum. Führt man statt der Masseneinheit des Körpers, Dichte und Volumen und für letztere das Product aus Zahl und Grösse der physikalischen Atome (welches Product im Nachfolgenden als optische Atomzahl bezeichnet wird) ein, so folgt nachstehende Gleichung: $\mu^2 = 1 + ZG.d\frac{s^2}{\lambda^2}v^2\frac{x_v}{x_w(x_w - x_v)}$. Dieser Satz gilt für die Masseneinheit bei beliebigem Volum- oder Dichtigkeitszustand; sollen aber verschiedene Stoffe verglichen werden, so ist es

nöthig, eine Summe von Masseneinheiten $\Sigma$ (m) einzuführen, welche den Complex des chemisch wirksamen und mit anderen Stoffen äquivalenten Körper bilden. Das Aequivalent P ist daher der nöthige Factor, und das hierdurch erhaltene Refractionsäquivalent kann man, da es auf einer Newton'schen Formel des Brechungsvermögens analogen Gleichung beruht, Newton'sches Refractionsäquivalent nennen.

Mit Zugrundelegung dieser theoretischen Sätze wurden aus zahlreichen Beobachtungen die Refractionsäquivalente für 37 Grundstoffe berechnet[1]). Nach Obenerwähntem geben diese Refractionsvermögen auch Zahl und Grösse der Atome an; denn geht man von dem Satze aus, dass sich die Elemente durch die Anzahl und Grösse der *einen* Materie unterscheiden und durch die Variation dieser Atome erzeugt werden, so kann man die verzögernde Kraft für die verschiedenen Elemente gleich und constant setzen. Das Resultat dieser Rechnung sind die folgenden optischen Atomzahlen, welche sich auf [ZG(H) = 100] beziehen und nach der Analogie der Elemente geordnet sind und Reihen mit constanten Factoren bilden.

| I | | II | | III | | IV | | VI | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Fl | 7,63 | Θ | 12,25 | As | 5,23 | Ꞓ | 41,75 | Sn | 16,70(2) |
| Br | 13,45 | S | 12,00 | N | 14,93 | Bo | 41,71 | Si | 31,17(4) |
| J | 15,00 | Fe | 37,77 | P | 15,51 | V | | Ti | 56,55(7) |
| Cl | 15,53 | S | 50,40 | As | 16,01 | Al | 21,14 | Si | 115,00(14) |
| | | | | P | 60,31 | Be | 42,66 | | |
| | | | | Sb | 62,99 | Zr | 42,42 | | |

| VII (?) | | VIII | | IX | | X | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| W | 14,49(2) | Ag | 8,40 | Ba | 8,30 | Hg | 9,40 |
| Ꞓu | 15,15(2) | Ka | 12,06 | Sr | 10,19 | Ꞓd | 10,38 |
| Ꞓu | 27,05(4) | Na | 15,96 | Pb | 12,99 | Zn | 10,93 |
| Fe | 51,00(7) | Ag | 31,25 | Ꞓa | 16,65 | Zn | 32,22 |
| | | Li | 48,00 | Pb | 42,60 | Mg | 32,25 |
| | | H | 100,00 | | | Hg | 49,19 |
| | | | | | | Mo | 50,76 |

Schliesslich erwähnt der Verf., dass die obigen Beobachtungen auch zu weiteren Rechnungen benutzt wurden. Die Untersuchungen von Biot und Arago (Biot u. Arago. Mémoires de l'Institut. 1, 322 [1806]) ergaben für Gase, dass der Zuwachs des Brechungsexponenten dem Dichtigkeitszuwachse proportional sei; ein Satz, der sich für Brechungsexponenten nahe der Einheit unmittelbar aus der Newton'schen Formel ergiebt, da ja $\mu^2 - 1 = 2(\mu - 1)$ gesetzt werden kann. Diese Formel nun $\frac{\mu - 1}{d}$ ward wieder von Beer in die Wissenschaft eingeführt und in neuerer Zeit mit dem Atomgewicht als Factor eben-

1) Vergl. Sitzungsber. d. Akad. z. Wien 52, 176 (1865); diese Zeitschr. N. F. 2, 166.

falls als Refractionsäquivalent (Biot'sches) aufgestellt. Die nachfolgenden Zahlen geben die directen Werthe P $\frac{\mu-1}{d}$, wobei die Dichte der Luft als Einheit angenommen ist.

| | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Al | f | 0,00484 | Cl | g | 0,01109 | P | g | 0,00970 | Si | m | 0,02829 |
| Sb | m | 0,06424 | Fe | m | 0,02785 | P | f | 0,02431 | N | g | 0,00421 |
| As | g | 0,00804 | Fl | | 0,00580 | Hg | g | 0,013406 | Sr | f | 0,02124 |
| As | f | 0,01867 | J | f | 0,02986 | Hg | f | 0,028310 | Ti | f | 0,03319 |
| Ba | f | 0,01549 | Ka | f | 0,00872 | Hg | m | 0,07016 | H | g | 0,00202 |
| Be | f | 0,00848 | C | f | 0,00626 | O | g | 0,00391 | Bi | f | 0,00785 |
| Pb | f | 0,03389 | Cu | f | 0,01441 | S | g | 0,00787 | Bi | m | 0,07149 |
| Pb | m | 0,079 | Cu | m | 0,01883 | S | f | 0,02109 | Wo | f | 0,02972 |
| Bo | f | 0,00611 | Li | f | 0,00527 | Se | m | 0,03421 | Zn | f | 0,01892 |
| Br | f | 0,01790 | Mg | f | 0,01458 | Ag | f | 0,01483 | Zn | m | 0,02122 |
| Ca | f | 0,00887 | Mo | f | 0,05057 | Ag | m | 0,03115 | Sn | f | 0,03034 |
| Cd | f | 0,02166 | Na | f | 0,00586 | Si | f | 0,00810 | Zr | f | 0,02512 |

# Ueber die Chlorsubstitutionsproducte des Santonins.

Von F. Sestini.

(Bull. soc. chim. N. S. 5, 202, Mars 1866.)

*Trichlorsantonin* $C_{15}H_{15}Cl_3O_3$. In 100 Grm. Wasser, welches 5 Grm. Santonin vertheilt enthielt, wurde Chlorgas geleitet. Die Flüssigkeit veränderte sich und war nach einer halben Stunde in eine so breiförmige Masse verwandelt, dass der Versuch unterbrochen werden musste. Bei einem zweiten Versuche wurden 50 Grm. Santonin in 2½ Liter Wasser vertheilt und während 4 Tage ein langsamer Strom von gewaschenem Chlorgas unter zeitweiligem starkem Umschütteln an die Oberfläche der Flüssigkeit geleitet. Die entstandene weisse, voluminöse Masse wurde abfiltrirt, ausgepresst und so lange mit lauwarmem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser kein Chlor mehr enthielt. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol wurden durchsichtige, schiefe Prismen von reinem Trichlorsantonin erhalten, die sich im directen Sonnenlicht nicht färbten, in Wasser fast unlöslich, in Alkohol (1 Th. Santonin erfordert 35,3 Th. 90 proc. siedenden Alkohol und 75,9 Th. bei 15⁰), Aether und Chloroform ziemlich leicht löslich sind. Es enthält kein Krystallwasser. Alkoholisches Kali verwandelt es in farblose oder schwach gelbe Oeltropfen, beim Sieden in eine harzähnliche Substanz.

*Bichlorsantonin* $C_{15}H_{16}Cl_2O_3$. Wird das in Wasser vertheilte Santonin 10 bis 11 Stunden mit Chlor behandelt, so erhält man eine in Wasser unlösliche Substanz, die aus Alkohol in kleinen, zu

milchweissen Warzen gruppirten Blättern krystallisirt. Diese Substanz ist das von Heldt (Ann. Ch. Pharm. 63, 10) entdeckte Bichlorsantonin. Es ist löslicher in Alkohol als die vorige Verbindung, leicht löslich in Chloroform und Aether, färbt sich mit alkoholischem Kali fuchsroth und im directen Sonnenlicht langsam gelb.

*Monochlorsantonin* $C_{15}H_{17}ClO_3$. Der Verf. hat versucht, diese Verbindung darzustellen durch Zusatz von ½ Liter frisch bereiteten Chlorwassers zu derselben Quantität Wasser, in welchem 10 Grm. Santonin vertheilt waren. Das Gemisch wurde oft und stark geschüttelt, als der Chlorgeruch verschwunden war, filtrirt und der Rückstand aus Alkohol krystallisirt. Zuerst schied sich Santonin ab, dann eine Substanz, die sich am Lichte weniger rasch, als das Santonin gelb färbte. Es ist dem Verf. nicht gelungen das Monochlorsantonin durch fractionirte Krystallisation vollständig vom Santonin zu trennen, aber da die so gereinigte Substanz 11,3 Proc. Chlor enthielt, die Formel $C_{15}H_{17}ClO_3$ aber 12,7 Proc. erfordert, so glaubt der Verf. das Vorhandensein dieser Verbindung als bewiesen betrachten zu dürfen.

---

## Ueber die Einwirkung von schwefliger Säure auf Platinoxydhydrat.

Von C. Birnbaum.

Suspendirt man Platinoxydhydrat in Wasser und leitet einen Strom von schwefliger Säure ein, so löst es sich zuerst mit dunkelbrauner Farbe auf; bald aber färbt sich die Lösung heller und zuletzt resultirt eine Lösung von schwefelsaurem Platinoxydul, die, wie es Berzelius beschrieben hat, beim Verdampfen eine braune syrupdicke Masse zurücklässt. Suspendirt man aber das Platinoxydhydrat in einer Lösung von schwefligsaurem Kali und leitet nun schweflige Säure ein, so wird auch hier das Platinoxyd desoxydirt, die entstehende Schwefelsäure jedoch tritt jetzt an das Kali, das Platinoxydul verbindet sich mit der schwefligen Säure und bildet mit dem übrigen schwefligsauren Kali ein farbloses Doppelsalz, das in Wasser löslich ist und in kleinen sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirt. Ueber Schwefelsäure getrocknet zeigt die Verbindung die Zusammensetzung $3KSO_3.PtSO_3 + 2HO$. Das Salz entspricht der von Litton und Schnedermann[1]) dargestellten Natriumverbindung. Letztere ist aber sehr schwer löslich in Wasser und es ist interessant, dass sie sich abscheidet, wenn man die wässrige Lösung des Kaliumsalzes mit einem neutralen oder schwach alkalischen Natronsalze versetzt; das Kaliumdoppelsalz kann als Reagens auf Natriumverbindungen benutzt werden und besonders gegen Chlornatrium zeigt es sich sehr empfindlich. Der

---

1) Ann. Ch. Pharm. 42, 316.

mit kohlensaurem Natron erzeugte Niederschlag wurde analysirt; über Schwefelsäure getrocknet zeigte er die Zusammensetzung $3 NaSO_3 . PtSO_3 + 7 HO$. Bei 100° getrocknet entsprach die Verbindung der von Litton und Schnedermann angegebenen Zusammensetzung. — Suspendirt man das Platinoxydhydrat in einer Lösung von schwefligsaurem Ammoniak, so bekommt man durch Einleiten von schwefliger Säure eine farblose Lösung, die beim Eindampfen das entsprechende Ammoniumsalz in kleinen Nadeln liefert. Diese zeigten über Schwefelsäure getrocknet die Zusammensetzung $3 NH_4SO_3 . PtSO_3 + 3 HO$. Dieses Ammoniaksalz wird von Natriumverbindungen nicht gefällt.

Durch Behandlung von den genannten Salzen mit wenig Salzsäure und Abdampfen bekommt man eine andere Reihe von Salzen, von denen Litton und Schnedermann das gelbe Natronsalz von der Zusammensetzung $NaSO_3 . PtSO_3 + HO$ beschreiben. Das Kaliumsalz ist dieser Natriumverbindung ganz ähnlich. Ein dieser Zusammensetzung entsprechendes Ammoniumsalz hat Liebig[1]) dargestellt durch Zusatz von Ammoniak und Alkohol zu der durch schweflige Säure entfärbten Lösung von Platinchlorid. Nach Böckmann's Analyse ist dieses Salz nach der Formel $NH_4SO_3 . PtSO_3 + HO$ zusammengesetzt. Aus dem oben erwähnten Ammoniaksalz kann man noch diese Verbindung bekommen, wenn man dasselbe in wenig Salzsäure löst und die Lösung mit Ammoniak und Alkohol versetzt. Das Salz scheidet sich dann in weissen Flocken ab, die aus mikroskopischen Nadeln bestehen und sich in Wasser sehr leicht lösen.

Die braune Lösung, zu der sich das Platinoxyd zuerst in schwefliger Säure löst, enthält keine Schwefelsäure, in ihr ist also das Platinoxyd einfach mit schweflicher Säure verbunden. Diese Combination ist aber sehr unbeständig, auch bei Luftabschluss wird allmälig schwefligsaures Platinoxyd zu schwefelsaurem Platinoxydul. Das schwefligsaure Platinoxyd, für sich nicht in fester Form darstellbar, lässt sich aber in constante Doppelverbindungen einführen. Versetzt man die braune Lösung mit einer schwach alkalisch reagirenden Mischung von schwefligsaurem und kohlensaurem Kali, so fällt ein brauner krystallinischer Niederschlag, der über Schwefelsäure getrocknet die Formel $KSO_3 . PtSO_4 + HO$ besitzt. Dieses Salz ist in kaltem Wasser etwas löslich, die braune Lösung entfärbt sich allmälig unter Bildung des oben beschriebenen schwefligsauren Platinoxydul-Kali. — Mit schwefligsaurem und kohlensaurem Natron versetzt giebt die braune Auflösung von Platinoxyd in schwefliger Säure einen hellbraunen Niederschlag, der über Schwefelsäure getrocknet die Zusammensetzung $2 NaSO_3 . PtSO_4 + 2 HO$ besitzt. Auch diese Verbindung ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, in der Lösung von schwefligsaurem Natron, durch die sie gefällt wurde, setzt sie sich rasch um zu dem vorhin erwähnten schwefligsaurem Platinoxydul-Natron. Diese Verbindung ist aber auch sehr schwer löslich, das braune Salz bedeckt sich daher

1) Ann. Ch. Pharm. 23, 23.

bald mit einer weissen Schicht dieses Oxydulsalzes. Durch Schlämmen mit kaltem Wasser kann man das braune Salz isoliren. — Wendet man bei der Neutralisation der braunen Lösung von schwefligsaurem Platinoxyd die entsprechenden Ammoniaksalze an, so bleibt die Flüssigkeit klar, das Ammoniakdoppelsalz ist also löslich. Rasch entfärbt sich dann aber die Lösung unter Bildung von schwefligsaurem Platinoxydul-Ammoniak. Diese Oxydsalze werden von Salzsäure vollständig zersetzt unter Bildung von Platinchlorid, das dann zum Theil durch die schweflige Säure zu Chlorür reducirt wird.

Das Verhalten der schwefligsauren Platinsalze gegen Reagentien haben Litton und Schnedermann schon studirt. Es kann zu ihren Beobachtungen noch hinzugefügt werden, dass durch Chlorbarium so gut die Oxydul- wie die Oxydsalze gefällt werden, jene weiss, diese gelb. Die Niederschläge enthalten alles Platin und lösen sich leicht in Salzsäure auf. Durch Kieselfluorwasserstoffsäure kann man die Alkalimetalle von den Doppelsalzen entfernen. So wurde z. B. das Natrium-Platinoxydulsalz behandelt. Das Filtrat vom Kieselfluornatrium hinterliess beim Eindampfen eine gummiartige schwach grüngelb gefärbte Masse, die auf 1 At. Platin 2 At. schweflige Säure enthielt. Zu einer quantitativen Analyse, rein genug, wurde die Substanz nicht erhalten. Gewiss ist sie identisch mit dem von Döbereiner[1]) beschriebenen Salz, dem dieser die Formel $PtO_2.2SO_2$ gab; sicher hatte er es, wie wir hier, mit Platinoxydulverbindungen zu thun. Vielleicht hat das Salz die Zusammensetzung $HSO_3.PtSO_3$, diese Formel würde nur um 1 At. Wasserstoff von Döbereiner's Formel abweichen.

Diese schwefligsauren Platinsalze sind so verschieden von den entsprechenden Iridiumverbindungen, dass man mit ihrer Hülfe die beiden Metalle von einander trennen kann. Zuerst führt man beide Metalle in Oxyde über, am besten, indem man ihre Natriumdoppelchloride lange mit Kalilauge kocht, die Lösung ganz zur Trockne verdampft und den Rückstand mit Essigsäure auszieht. Das Oxydgemisch suspendirt man in einer Lösung von schwefligsaurem Kali und leitet zur vollständigen Sättigung schweflige Säure ein. Dann ist alles Platin in Lösung als schwefligsaures Platinoxydul-Kali, von dem Iridium ist nur ein geringer Theil gelöst als schwefligsaures Kalium-Iridiumsesquioxyd, das meiste Iridium bleibt als schwefligsaures Iridiumoxyd ungelöst. Kocht man die Flüssigkeit mit dem Niederschlage unter Ersetzung des verdampfenden Wassers bis alle freie schweflige Säure vertrieben ist, so ist auch das gelöste Iridium abgeschieden, das Platin bleibt in Lösung. Durch Filtriren werden dann beide Metalle getrennt, der Niederschlag mit kaltem Wasser gewaschen. Aus dem Niederschlage und der Flüssigkeit sind durch Trocknen, Glühen und Ausziehen mit Wasser die Metalle leicht abzuscheiden.

Carlsruhe, April 1866.

---

1) J. pr. Chem. 15, 315.

# Ueber die Reaction der Borsäure auf das Curcumin.

Von E. Schlumberger.

(Bull. soc. chim. N. S. 5, 194, Mars 194.)

Man hat häufig die eigenthümliche Reaction der Borsäure auf das Curcumapapier den schwach sauren Eigenschaften dieser Säure zugeschrieben und sie für ähnlich mit der Reaction der Basen gehalten, allein sehr mit Unrecht, denn die Natur der Färbung und die sie begleitenden Erscheinungen sind in beiden Fällen völlig verschieden. Macht man mit einer alkalischen Lösung einen Fleck auf Curcumapapier, so tritt sofort eine sehr intensive blutrothe Färbung ein, die rasch in Braun übergeht uud jeden rothen Schein verliert. Bei der Behandlung mit angesäuertem Wasser wird die Farbe wieder hell und wenn die Berührung mit dem Alkali nicht zu lange gedauert hat, fast so gelb wieder wie vorher, sonst schmutzig olivengrün. Befeuchtet man aber das Curcumapapier mit einer reinen Borsäurelösung, so entsteht eine sehr beständige, lebhaft orangegelbe Farbe ohne röthlichen Schein, die sich selbst beim Waschen mit Wascer nicht verändert. Fügt man aber der Borsäurelösung etwas Schwefelsäure oder Salzsäure zu, so entsteht eine viel röthlichere Färbung, die sehr rasch und besonders beim Trocknen des Papiers purpurroth wird und jeden gelben Reflex verliert. Wäscht man darauf das Papier und behandelt es mit einer alkalischen Flüssigkeit, so entsteht zuerst, wie Gerhardt bereits erwähnt hat, eine schöne blaue Färbung, die aber rasch in eine schmutzig graue übergeht. Das weitere Studium dieser Borsäurereation hat den Verf. zur Entdeckung einer neuen Substanz geführt, welche er *Rosocyanin* nennt, weil sie durch ihre schöne rosenrothe Farbe und durch die blaue Farbe ihrer Metallverbindungen sehr characterisirt ist.

Kocht man eine alkoholische Curcuminlösung mit Borsäure, so verbinden sich beide Körper, die Farbe wird orangegelb, und fügt man kaltes Wasser zu der erkalteten Lösung, so fällt die Verbindung als ein zinnoberrother Niederschlag, der in Wasser, Aether und Benzol unlöslich, aber in Alkohol leicht löslich ist. Diese Verbindung ist sehr unbeständig und schwer rein zu erhalten, kaltes Wasser entzieht ihr schon Borsäure, und beim Kochen mit Wasser erfolgt die Zersetzung sofort unter Auflösung der Borsäure und Abscheidung eines gelben Harzes, welches aber von dem Curcumin verschieden ist, mit Borsäure nicht wieder roth wird und sich in Alkalien mit grünlich gelber Farbe auflöst. Diese Substanz, die der Verf. *Pseudocurcumin* nennt, wurde durch Verdunsten ihrer Lösung in glasigen, durchsichtigen, intensiv gelben Blättern erhalten. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol und enthält keine Spur Borsäure. Die Verbindung der Borsäure mit dem Curcumin hat der Verf. nicht in reinem Zustande darzustellen versucht, als er aber

63 Grm. trocknen, alkoholischen Curcumaextract, 200 Grm. Alkohol und 30 Grm. krystallisirte Borsäure eine Stunde auf 140° in verschlossenen Gefässen erhitzte, war nach dem Erkalten das Innere der Röhre mit einer orangefarbenen, warzigen Krystallmasse bedeckt. In Alkalien löst sich diese Verbindung mit schön purpurvioletter Farbe, die aber rasch in ein schmutziges Grau übergeht. Kocht man ihre alkoholische Lösung mit etwas Schwefelsäure, Salzsäure oder Phosphorsäure, so färbt sie sich intensiv blutroth und beim Erkalten der concentrirten Lösung scheidet sich ein dunkelgefärbter, schwarz erscheinender, körniger Niederschlag von Rosocyanin ab, während die Borsäure gelöst bleibt. Zur Darstellung des Rosocyanins kann man aber auch sofort die alkoholische Curcuminlösung mit Borsäure und Schwefelsäure kochen. 2 Kilo gepulverte Curcuma werden mit Alkohol ausgezogen und der alkoholische Extract bis auf 1800 Grm. verdunstet. Diese 1800 Grm. enthalten ungefähr 340 Grm. trocknen Extract. Man fügt 150 Grm. krystallisirte Borsäure und 600 Grm. conc. Schwefelsäure hinzu und erhitzt auf dem Wasserbade zum Sieden. Schon in der Wärme beginnt das Rosocyanin sich aus der dunkel gefärbten Lösung abzuscheiden. Die Reaction ist beendigt, sobald ein Tropfen der Flüssigkeit beim Uebersättigen mit Ammoniak eine rein blaue Färbung ohne violetten Schein giebt. Man lässt erkalten, wobei sich die grösste Menge des Rosocyanins in unreinem Zustande, gemengt mit einer grossen Menge eines gleichzeitig gebildeten gelben Harzes, wahrscheinlich Pseudocurcumin, abscheidet. Die letztere Substanz ist es, die die bluthrothe Farbe der Lösung bewirkt, denn die Lösung des reinen Rosocyanins ist fuchsinroth. Der Niederschlag wird zuerst mit einem Gemisch von Alkohol und Wasser, dann mit reinem Wasser vollständig ausgewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Zur Entfernung des Pseudocurcumins kann man das Product rasch in einem Gemisch von 2 Th. Alkohol und 1 Th. Essigsäure lösen, siedend heiss filtriren und erkalten lassen. Das Rosocyanin, welches weniger löslich als das Pseudocurcumin ist, scheidet sich beim Erkalten ab. Es wird abfiltrirt, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und kalt mit Aether ausgezogen, worin sich das Pseudocurcumin, aber nicht das Rosocyanin löst. Der getrocknete Rückstand ist reines Rosocyanin. Man kann auch die grösste Menge des gelben Harzes zuerst durch zwei- oder dreimalige Behandlung mit siedendem Benzol entfernen und dann das darin unlösliche Rosocyanin mit Aether vollständig reinigen. Die oben angegebenen Verhältnisse liefern ungefähr 120 Grm. reines Rosocyanin. Dieses bildet in reinem Zustande eine aus feinen, verfilzten Nadeln bestehende Krystallmasse mit einem schön grünen Schein, sehr ähnlich der Carthaminsäure. Es ist vollständig unlöslich in Wasser, Aether und Benzol, löslich in einer ziemlich grossen Menge Alkohol mit intensiv rosenrother Farbe, leichter in heissem, als in kaltem Alkohol, noch leichter auf Zusatz von etwas Salzsäure oder Schwefelsäure. Die alkoholische Lösung wird beim Kochen rasch blutroth, dann orangefarben und schlieslich vollständig gelb, indem

das Rosocyanin in Pseudocurcumin, aus dem sich weder Rosocyanin noch Curcumin regeneriren lässt. Im Allgemeinen erleidet das Rosocyanin diese Umwandlung, wenn es feucht erwärmt wird, besonders beim Luftzutritt, jedoch lässt es sich mit Wasser ohne wesentliche Veränderung kochen. Es scheint die Rolle einer Säure zu spielen. Fügt man zu der alkoholischen Lösung einen Tropfen Natron oder Ammoniak, so wird sie augenblicklich rein blau, wie eine ammoniakalische Kupferlösung und auf Zusatz einer Säure erscheint die frühere rothe Farbe wieder. Die blaue Farbe geht an der Luft rasch in schmutzig grau über, bei Abschluss der Luft aber und bei Vermeidung eines Ueberschusses von Alkali scheint sie beständig zu sein. Kalk- und Barytwasser geben in der Lösung des Rosocyanins blaue Niederschläge, die beständiger zu sein scheinen, als die Alkaliverbindungen. — Der Verf. hat das Rosocyanin nicht analysirt, aber er hat sich versichert, dass dasselbe keine Spur Borsäure enthält, und dass zu seiner Bildung die gleichzeitige Anwesenheit von Borsäure und einer andern starken Mineralsäure erforderlich ist. Durch Schwefelsäure allein wird das Curcumin beim Kochen durchaus nicht verändert und Borsäure allein erzeugt selbst bei 140° kein Rosocyanin, sondern nur die orangefarbige Verbindung.

---

## Neue Beiträge zur Geschichte des Acetylens.

Von Berthelot.

(Bull. soc. chim. N. S. 5, 191. Mars 1866.)

1. Um die Schärfe der Reaction einer ammoniakalischen Kupferchlorürlösung auf das Acetylen zu prüfen, brachte der Verf. einen Tropfen des Reagenzes in 50 Cubicc. Wasserstoff, die $^1/_{1000}$ Acetylen enthielten. Sofort bildete sich das characteristische rothe Häutchen. Das Gewicht des Acetylens betrug in diesem Falle $^1/_{20}$ Milligrm. Auf dieselbe Weise lässt sich das Acetylen in 50 Cubicc. Wasserstoff nachweisen, die nur $^1/_{10000}$, also nur $^1/_{200}$ Milligrm. von diesem Gas enthalten. 50 Cubicc. Luft, die $^1/_{20}$ Milligrm. Acetylen enthalten, geben ebenfalls noch die Reaction, ja sie tritt selbst noch bei Gegenwart von $^1/_{100}$ Milligrm. ein. Das Acetylen wird demnach rascher von dem Reagenz absorbirt als der Sauerstoff, aber der bei Gegenwart von Luft entstehende Niederschlag verschwindet in Folge von nachheriger Oxydation wieder.

2. Kupferchlorid, gelöst in Ammoniak, absorbirt das Acetylen langsam und bildet ein wenig Acetylenkupfer, gemischt mit einem kohligen Product, welches sich als eine schillernde Schicht an die Gefässwände anhängt, während fast die ganze Menge des Gases verbrannt wird. Diese Reaction kann unzweifelhaft benutzt werden, um das Acetylen von andern gasförmigen Kohlenwasserstoffen zu trennen, sie zeigt aber auch zugleich, wie nöthig es ist, dass das zum Absor-

biren des Acetylens dienende Reagenz möglichst wenig Kupferchlorid enthalte und dass man rasch den Ueberschuss des Reagenzes vom Acetylenkupfer entferne, wenn man letzteres in Berührung mit der Luft auswäscht.

3. Beim Ausfällen des Acetylens ist es gleichgültig, ob das Kupferchlorür in Ammoniak oder erst in Salzsäure gelöst und dann mit Ammoniak übersättigt wird. Das Allylen dagegen wird, wenn die ammoniakalische Kupferchlorürlösung viel Salmiak enthält, ohne Bildung eines Niederschlags absorbirt. Kaustisches Ammoniak löst das frisch gefällte Allylenkupfer nicht, auch eine concentrirte Lösung von Salmiak löst es nicht, wenigstens nicht vollständig, fügt man aber der Salmiaklösung kaustisches Ammoniak hinzu, so wird es sofort gelöst. Ebenso löst es sich in einer grossen Menge einer Lösung von Kupferchlorür in Chlorkalium oder Chlorammonium. Von diesen Lösungen wird das Allylengas sehr reichlich absorbirt unter Bildung eines gelben, im Ueberschuss des Reagenzes sich wieder lösenden Niederschlags. Diese Thatsachen erklären es hinlänglich, warum in einer Salmiak enthaltenden ammoniakalischen Kupferchlorürlösung das Allylen keinen Niederschlag erzeugen kann. — Frisch gefälltes Acetylenkupfer ist unlöslich in Ammoniak und in Salmiak, aber in einer *sehr grossen* Quantität eines Gemisches beider Flüssigkeiten löst es sich. Ebenso löst es sich in Kupferchlorür-Chlorkalium und Kupferchlorür-Chlorammonium nur, wenn diese in sehr grosser Menge vorhanden sind. Eine mit Salmiak versetzte ammoniakalische Kupferchlorürlösung kann demnach zur Unterscheidung des Acetylens vom Allylen benutzt werden.

4. Mit Hülfe der mit Salmiak versetzten ammoniakalischen Kupferchlorürlösung gelang es dem Verf. eine Spur von Acetylen in dem auf gewöhnliche Weise aus Propylenbromür mit alkoholischem Kali bereiteten Allylen nachzuweisen.

5. Ein anderes, nicht minder wichtiges Unterscheidungsmittel der beiden Gase ist die concentrirte Schwefelsäure. Diese absorbirt das Allylen sofort und in grosser Menge, während sie das Acetylen nur äusserst langsam und bei sehr lange fortgesetztem Schütteln absorbirt. Es findet hier genau derselbe Unterschied statt, wie zwischen dem Aethylen und Propylen.

---

## Ueber Bromnitrobenzoesäuren.

Von H. Hübner.

### II.

Ich habe früher[1]) mitgetheilt, dass bei der Einwirkung von Brom und Wasser auf Benzoësäure Bromanil entsteht und glaubte damals, da sich stets nur wenig Bromanil bildet, es entstehe aus einer Ver-

1) Diese Zeitschr N. F. 1, 547.

unreinigung der Benzoësäure. Nach Wiederholung der Versuche mit grösseren Mengen (nicht unter 100 Grm.) sorgfältig umkrystallisirter Benzoësäure, deren Analyse auf keine Verunreinigung schliessen liess, zeigte sich beim Erhitzen mit der zur Umwandlung in Monobrombenzoësäure nöthigen Menge Brom, bei mehreren Versuchen, die ich gemeinsam mit Herrn Philipp ausführte, dass sich auch aus dieser gereinigten Benzoësäure Bromanil bildet und man daher vielleicht folgenden Uebergang aus der Benzoësäure zum Bromanil hat:

$$1.\quad \underset{\phantom{xxxxxx}H}{C_6H_5COO} + Br_2 + H_2O = \underset{\phantom{xxx}H}{C_6H_5O} + CO_2 + 2\,HBr$$

$$2.\quad \underset{H}{C_6H_5O} + 12\,Br + H_2O = \underbrace{C_6Br_4O_2}_{\text{Bromanil}} + 8\,HBr.$$

Das Bromanil giebt beim Behandeln mit Kalilauge wie das Chloranil eine in rothen Schuppen krystallisirende Bromanilsäure.

Ferner haben wir die eine bis jetzt wenig bekannte Säure[1]) $\alpha$-Bromnitrobenzoësäure genauer untersucht, da die Vergleichung dieser Säuren besonders wichtig ist für die Entscheidung der Frage, ob in einem scheinbar *gleichartig* zusammengesetzten Kohlenwasserstoff, d. h. einem, bei dem aller Kohlenstoff gleichartig unter sich verbunden ist, die Wasserstoffatome oder die sie vertretenden Grundstoffe oder ungesättigten Verbindungen, alle vollständig gleichartig in der Verbindung stehen oder nicht.

Da die $\alpha$-Bromnitrobenzoësäure, welche bei 248° schmilzt, nur in verhältnissmässig geringer Menge erhalten wird, haben wir weniger danach gestrebt ihre Zersetzungen zu untersuchen, als eine ihr gleiche Säure auf anderem leicht verfolgbaren Wege darzustellen.

Zu diesem Zweck wurde sie zunächst mit Bromnitrodracylsäure, die wir auf 2 Wegen darstellten, verglichen. Die noch unbekannte Bromdracylsäure $C_7H_5BrO_2$ stellten wir uns aus Bromtoluol (Siedepunct 185°) mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure dar. Sie bildet weisse Blättchen, die bei +251° schmelzen (die Brombenzoësäure schmilzt bei 153°) und in Wasser kaum löslich sind. Aus Aether krystallisirt sie in feinen Nadeln. Ihr Silbersalz bildet in kochendem Wasser schwerlösliche kleine Nadeln, die sich bei 120° zersetzen und kein Krystallwasser enthalten. Das Bariumsalz bildet leicht lösliche, bei 198° noch beständige wasserfreie Blättchen. Ihr Aether ist eine Flüssigkeit.

Durch Lösen in starker Salpetersäure geht sie sehr leicht in Bromnitrodracylsäure über. Ferner wurde Bromnitrotoluol durch Lösen von Bromtoluol in starker Salpetersäure dargestellt als eine bei 265—270° siedende Flüssigkeit und diese Verbindung ebenfalls mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure oxydirt. Diese beiden Bromnitrodracylsäuren unterscheiden sich nur höchst wenig von einander, vielleicht verschwinden diese Unterschiede bei noch genauerer Untersu-

1) Diese Zeitschr. N. F. 1, 547.

chung. Sehr deutlich verschieden sind die Säuren aber von den Bromnitrobenzoësäuren, wie folgende Uebersicht zeigt:

| | Bromnitrobenzoësäure | α-Bromnitrobenzoësäure | Bromnitrodracylsäure (aus Bromdracylsäure) | Bromnitrodracylsäure (aus Bromnitrotoluol) |
|---|---|---|---|---|
| Schmelzpuncte | 140° | 246—248° | 198° | 194—195° |
| Löslichkeit in Wasser | leicht löslich, schmilzt unter kochendem Wasser | sehr schwer löslich | schwer löslich | schwer löslich |
| $(C_7H_3Br(NO_2)O_2)_2Ba$ | ohne Wasser, lange weisse Nadeln | $+ 4 H_2O$, glänzende, dem Naphtalin ähnliche Schuppen | $+ 4 H_2O$, weisse Nadeln | $+ 4 H_2O$, weisse Nadeln |
| $(C_7H_3Br(NO_2)O_2)Ag$ | ohne Wasser, seidenglänzende feine Nadeln in kochendem Wasser etwas löslich | ohne Wasser, feine Nadeln, schwärzen sich nicht bei 100° im Wasser | ohne Wasser, gallertartiger Niederschlag, in kochendem Wasser löslich | |
| $(C_7H_3Br(NO_2)O_2)_2Mg$ | $+ 4 H_2O$ langgestreckte mikrosk. rhom. glänz. Tafeln | $+ 6 H_2O$, lange lehr lösliche Nadeln | | |
| $(C_7H_3Br(NO_2)O_2)C_2H_5$ Schmelzpt.: | Säulen<br>55° | Säulen<br>136° | Nadeln<br>72—74° | Nadeln u. Tafeln<br>69—70° |

Wir sind augenblicklich damit beschäftigt, Bromnitrosalylsäure aus Salicylsäure zur Vergleichung darzustellen.

Wird Bromnitrobenzoësäure mit Zink und Schwefelsäure behandelt, so erhält man ganz unlösliche Bromazobenzoësäure $(C_{14}H_8Br_2N_2O_4)_2 + H_2O$? diese bildet ein gelbliches Pulver. Ihr Aether konnte nicht dargestellt werden. Auffällig bleibt es, dass die Azobenzoësäure, Azodracylsäure und Bromazobenzoësäure und einige Salze der ersteren Säuren $\frac{1}{2}$ $H_2O$ so ungemein festhalten.

Neben dieser Säure entstand Bromamidobenzoësäure, diese bildet leichtlösliche kleine weisse Nadeln, die bei 195° unter Bräunung schmelzen. Ihr Bariumsalz bildet kleine weisse, leicht lösliche, beim Kochen und Erhitzen leicht zersetzliche Nadeln.

Die α-Bromnitrobenzoësäure liefert bei gleicher Behandlung nur eine Bromamidosäure. Diese bildet feine Nadeln, die bei 160—162° schmelzen und deren Bariumsalz Warzen bildet. Zusammensetzung

$$(C_7H_3Br\binom{N}{H_2}O_2)_2Ba + H_2O.$$

Ganz ähnliche Verhältnisse, wie hier für die Bromnitrobenzoësäuren aufgeführt worden sind, scheinen nach noch nicht vollendeten Versuchen von Herrn Schütze auch bei den Chlornitrobenzoësäuren vorhanden zu sein.

## Ueber einige Eigenschaften des essigsauren Natrons.

Von Jeannel.

(Compt. rend. 62, 834.)

An freier Luft trocknet das krystallisirte Salz ein, ohne sehr zu verwittern. In feuchter Luft zerfliesst es, in trockner efflorescirt es sehr stark. Bei 58° schmilzt das Salz theilweise, es ist bei 75° ganz geschmolzen. Sein Wasser siedet bei 123° ab. Von 0° bis 123° dehnt es sich um 0,079 seines Volumens aus. Lässt man das geschmolzene Salz an der Luft erkalten, so krystallisirt es bei 58° in prismatischen Nadeln. Diese Temperatur erhält sich, namentlich beim Arbeiten mit grösseren Mengen, lange Zeit ganz constant. Der Verf. empfiehlt diese Thatsache zur Anfertigung oder Controlirung von Thermometerscalen zu verwerthen. — Lässt man das geschmolzene Salz nicht in gewöhnlicher, sondern in feuchter Luft erkalten oder in einem Gefässe, dessen Oeffnung enger als 1 Cent. ist, oder das mit einer Porzellanschale bedeckt ist, so krystallisirt das geschmolzene Salz selbst bei 0° nicht. Es erstarrt dann zu einer weichen, durchscheinenden Masse, untermengt mit grossen, glänzenden Blättern, die mit etwas Flüssigkeit bedeckt sind. Bringt man nun die Masse in trockne Luft, oder berührt man sie mit einem trockenen Körper, namentlich einem Krystall von essigsaurem Natron, so verwandelt sie sich sofort in die gewöhnlichen Krystalle. Bei dieser Umwandlung wird viel Wärme frei. Bei einem Versuche mit 200 Grm. stieg die Temperatur von + 11° auf 54°. Zugleich zieht sich die Masse um 0,017 ihres Volumens bei 0° zusammen. — Der in seinem Krystallwasser geschmolzene Alaun zeigt ähnliche Erscheinungen. Man kann die Eigenschaften des geschmolzenen essigsauren Natrons benutzen, um Wärme aufzubewahren. Wird das Salz nämlich auf 59° erwärmt und lässt man es bei Luftabschluss erkalten, so können stets durch Berührung mit einem festen Körper etwa 2844 Wärmeeinheiten frei gemacht werden.

Löst man 100 Grm. essigsaures Natron von 12° in 200 Grm. Wasser von 12° rasch auf, so erniedrigt sich die Temperatur der Lösung auf 0°. — Wie oben bemerkt, siedet das essigsaure Natron bei 123°. Hat man es so weit eingedampft, bis das Thermometer auf 130° gestiegen ist, und lässt man es in einem mit einer Schale bedeckten Kolben erkalten, so enthält es viele weisse, undurchsichtige Blättchen. Setzt man es dann der freien Luft aus, oder benetzt es mit einigen Tropfen Wasser, so schwillt es auf, indem es sein Krystallwasser aufnimmt und sprengt den Kolben. Aehnlich verhalten sich andere Salze, besonders Alaun, der bis zur Temperatur von 109° eingedampft ist.

Das über 59° erhitzte und zu Blättchen bei Luftabschluss erstarrte essigsaure Natron ist unter den Verhältnissen sehr zerfliesslich, unter welchen das gewöhnliche Salz efflorescirt. Taucht man ein Glaskü-

gelchen in geschmolzenes essigsaures Natron, so zerfliesst die daran hängen gebliebene Schicht des Salzes an der Luft. Giesst man aber dasselbe geschmolzene Salz in eine Porzellanschale, so erstarrt es augenblicklich krystallinisch und ist dann nicht zerfliesslich. Dieser Versuch gelingt nur in etwas feuchter Luft, er gelingt aber stets, wenn man das Salz mit $^1/_{10}$ Wasser zusammenschmilzt.

Krystallisirtes essigsaures Bleioxyd, dessen Schmelz- und Erstarrungspunct bei 56,25° liegt, kann bei Luftabschluss bis auf +30° abgekühlt werden. Dann aber erstarrt es, indem das Thermometer wieder auf 56,25° steigt. Ebenso verhält sich phosphorsaures Natron, das bei etwas über 41° schmilzt und nicht unter 31° abgekühlt werden kann, ohne zu krystallisiren.

---

## Ueber die Concretionen in den Birnen.

Von Dr. Julius Erdmann.

(Ann. Ch. Pharm. 138, 1.)

Die folgenden Versuche wurden zunächst mit Birnenconcretionen vorgenommen, die aus den Excrementen eines Patienten entnommen waren. Später wurden zur Controle die Versuche mit aus Birnen isolirten Concretionen wiederholt. Zur Darstellung der reinen Concretionen wurden getrocknete italienische Birnen anhaltend mit Wasser gekocht, dann zu feinem Brei gerieben und durch einen nicht zu weiten Metalldurchschlag vermittelst Wasser durchgerührt. Der so resultirende Brei wurde mehrere Male von den sich absetzenden Concretionen mit Wasser abgeschlämmt, dann die Letzteren längere Zeit mit sehr verdünnter Essigsäure erwärmt und so lange mit Wasser abgewaschen, bis dieses nicht mehr trübe erschien. Schliesslich wurden sie noch einige Male mit Alkohol und Aether ausgezogen, bei 100° getrocknet und analysirt. Nach Abzug der im Platinschiff zurückgebliebenen Asche ergab sich die Formel $C_{24}H_{36}O_{16}$. Die reinen Concretionen bilden kleine, schwach gelbrothe Körner, die auf dem Platinblech, ohne zu schmelzen, verbrennen, beim Erhitzen im Röhrchen ein saures Destillat und stechende Dämpfe geben und durch Jod nicht gebläut werden. Mit kalter concentrirter Schwefelsäure behandelt, tritt Bräunung ein, aber nach Zusatz von Jod keine Blaufärbung. Alkalien färben sie beim Kochen braun, verdünnte Säuren roth. Kocht man die mit concentrirter Schwefelsäure angeriebenen Körner einige Zeit mit Wasser, so reducirt die Lösung die Fehling'sche Flüssigkeit. Verdünnte Salpetersäure greift sie beim Erwärmen an und löst sie theilweise. In Wasser, Aether, Alkohol, Chloroform, Benzin, Schwefelkohlenstoff, verdünnten Säuren, Alkalien und Kupferoxydammoniak sind sie unlöslich. Werden diese feinsten Körner der Concretionen

mit verdünnter Salzsäure (1 Vol. Salzsäure von 1,12 spec. Gewicht und 2 Vol. Wasser) genau eine Viertelstunde gekocht, so bleibt etwa die Hälfte der angewandten Gewichtsmenge zurück, während die andere Hälfte als Traubenzucker in Lösung geht. Der bei 100° getrocknete Rückstand hat die Zusammensetzung $C_{12}H_{20}O_8$. Die Spaltung erfolgt demnach nach der Gleichung:

$$C_{24}H_{36}O_{16} + 4H_2O = C_{12}H_{20}O_8 + 2C_6H_{12}O_6.$$

Die mit Salzsäure behandelten Concretionen sind grauroth, sie besitzen noch die äussere Form der ursprünglichen Concretionen und auch ihre sonstigen Eigenschaften sind nahezu dieselben geblieben. Kocht man diese mit Salzsäure behandelten Körner aber mit verdünnter Salpetersäure und wäscht nachher mit Wasser, verdünntem warmem Ammoniak und Alkohol aus, so bleiben schwach gelb gefärbte Körner zurück, die die Zusammensetzung und alle Eigenschaften der Cellulose besitzen und sich durch Auflösen in Kupferoxydammoniak und Fällen mit Salzsäure völlig reinigen lasen. Die Entstehung der Cellulose geschieht einfach durch Austritt und Oxydation von $C_6H_{10}O_3$, denn

$$C_{12}H_{20}O_8 - C_6H_{10}O_3 = C_6H_{10}O_5$$

und die Zersetzung verläuft wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$C_{12}H_{20}O_8 + 2O + H_2O = C_6H_{10}O_5 + C_6H_{12}O_6.$$

Auch die ursprünglichen Concretionen hinterlassen beim Behandeln mit Salpetersäure Cellulose, aber weniger als gleiche Mengen der mit Salzsäure gespaltenen. Die Oxydationsproducte, welche sich neben der Cellulose bilden, hat der Verf. nicht näher untersucht. Es waren mehrere dunkelgefärbte Säuren, vielleicht Humussubstanzen, auch hatte sich eine geringe Menge Oxalsäure gebildet.

Der Verf. glaubt, dass die Substanz der Birnenconcretionen in der Natur weit verbreitet sei und dass namentlich die steinartigen Fruchthüllen der Drupaceen daraus bestehen. Feingekörnte Pflaumensteine lieferten mit Salzsäure ebenfalls, wenn auch weniger leicht, Traubenzucker, und das ungelöste Spaltungsproduct hinterliess beim Kochen mit Salzsäure Cellulose. Bei der Oxydation der feinkörnigen ursprünglichen Pflaumensteine mit verdünnter Salpetersäure blieben Cellulosemengen zurück, die der Formel $C_{24}H_{36}O_{16}$ entsprachen. Der Verf. nennt die Verbindung $C_{24}H_{36}O_{16}$, *Glycodrupose*, und die daraus entstehende $C_{12}H_{20}O_8$, *Drupose.*

---

## Ueber die Darstellung der Brenzschleimsäure.

Von G. Hirzel.

Wegen der bekannten Löslichkeit und Flüchtigkeit der Brenzschleimsäure ist die Darstellung derselben, nach dem bisher üblichen Verfahren, mit ziemlichen Verlusten verknüpft, was bei der ohnehin

nur geringen Ausbeute dieser Säure aus Schleimsäure um so unangenehmer ist. Ich habe vergebens gesucht, die Ausbeute an Brenzschleimsäure dadurch zu vergrössern, dass ich schleimsaure Salze der Destillation unterwarf, wie das Calcium-, Baryum- oder Kupfersalz, Auch die Destillation des Calciumsalzes mit Aetzkalk führte nicht zum gewünschten Ziele. Es blieb daher nichts übrig, als in bisheriger Weise die Schleimsäure der Destillation zu unterwerfen. Um aber aus dem Destillate die Säure rascher und ohne Verlust zu gewinnen, fand ich es vortheilhaft, das Destillat mit Soda zu übersättigen und die filtrirte Lösung einzudampfen. Man säuert dann die concentrirte Lösung mit Schwefelsäure an und zieht durch Schütteln mit Aether die in Freiheit gesetzte Brenzschleimsäure aus. Da letztere in Aether sehr leicht löslich is, so braucht man das Durchütteln mit Aether nur noch 1 oder 2 Mal zu wiederholen, um alle Brenzschleimsäue auszuziehen. Zieht man den Aether im Wasserbade ab, so erhält man im Rückstande sofort eine ansehnliche Menge krystallisirter Brenzschleimsäure, die freilich noch etwas gefärbt ist. Durch Umkrystallisiren aus Wasser oder durch Sublimiren kann sie aber leicht rein erhalten werden.

Nach Bode (Ann. Ch. Pharm. 132, 101) nimmt die *Muconsäure* $C_6H_8O_4$ beim Behandeln mit Natriumamalgam keinen Wasserstoff auf. Versetzt man aber eine concentrirte Lösung dieser Säure mit Brom, so wird dieses unter Erwärmen aufgenommen. Man erhält eine krystallisirte Verbindung, die sich im trockenen Zustande schon bei 100° zersetzt. Derselben scheint die Formel $C_6H_8Br_2O_4$ zuzukommen. B.

---

## Ueber Sauerstoff und Wasserstoffhyperoxyd.

Von A. Baudrimont.

(Compt. rend 62, 829.)

Vergleicht man das Verhalten der Salzsäure gegen $BaO_2$ und $MnO_2$, so kommt man zum Schluss, dass das Chlor zum Wasserstoff eine stärkere Affinität hat, als der Sauerstoff des $BaO_2$, während umgekehrt der Sauerstoff des $MnO_2$ eine stärkere Affinität zum Wasserstoff hat. Es ergiebt sich dieses auch aus folgendem Versuch: Füllt man einen Kolben mit Chlor, in welchen man etwas Wasser und feingesiebtes $BaO_2$ hineingegeben hat, so bemerkt man beim Umschütteln ein starkes Aufbrausen, das Chlor verschwindet und an seine Stelle tritt inactiver Sauerstoff. — Erhitzt man Aetherschwefelsäure mit $BaO_2$, so beginnt bei 103° die Reaction und ist bei 150° beendet. Es entweicht viel Sauerstoff, daneben Aether, Aethylen und schweflige Säure, aber kein Aldehyd. Man weiss, dass Aldehyd beim Erhitzen von Aetherschwefelsäure mit $MnO_2$ gebildet wird.

Es ist dem Verf. gelungen, Wasserstoffhyperoxyd ($HO.\bar{O}$) aus $MnO_2$ zu bereiten. Dieser Körper wird durch $BaO_2$ ganz ebenso zersetzt, wie das gewöhnliche $HO.\overset{+}{O}$ durch $MnO_2$. Mischt man endlich $HO.\overset{+}{O}$ und $HO.\bar{O}$ zusammen, so entsteht ein deutliches, anhaltendes Aufbrausen, durch die Neutralisation der beiden Superoxyde gebildet.

Der Verf. setzt seine Versuche, namentlich in physikalischer Hinsicht fort. Er theilt einstweilen mit, dass das $HO.\overset{+}{O}$ keine Wirkung auf das polarisirte Licht ausübt. Durch 4 kräftige Bunsen'sche Elemente zersetzt, liefert es gleiche Volume Wasserstoff und Sauerstoff. Es wird daher aus einer bei weitem nicht gesättigten Lösung das Wasserstoffhyperoxyd eher zersetzt, als das Wasser. — Der Verf. vermuthet, dass auch bei den anderen Elementen, wie beim Sauerstoff, zwei allotrope Zustände vorkommen können.

---

## Ueber die Bildung der Trithionsäure.

Von Langlois.

(Compt. rend. 62, 842.)

Für die Darstellung des Kaliumsalzes empfiehlt der Verf. eine gesättigte Lösung von kohlensaurem Kali mit schwefliger Säure zu sättigen. Es scheidet sich dann etwas doppelt-schwefligsaures Kali aus. Nur mit einer solchen concentrirten Lösung gelingt die Darstellung des trithionsauren Kalis. Man giebt nun gewaschene Schwefelblumen hinzu und erwärmt einige Tage lang auf 50—60°, bis die anfangs gelbe Färbung verschwunden ist. Unter diesen Verhältnissen bildet sich kein schwefelsaures Kali. Dieses entstet nur, wenn man mit verdünnten Lösungen arbeitet; daraus erklären sich die Beobachtungen von Saintpierre (d. Z. N. F. 2, 216). — Das krystallisirte trithionsaure Kali ist sehr beständig und kann unverändert aufbewahrt werden. Löst man es aber in Wasser, so zerfällt es mehr oder minder schnell.

Dass sich, wie Saintpierre angiebt, das saure schwefligsaure Kali in schwefelsaures und trithionsaures Kali umsetzt, hält der Verf. für möglich, indessen geht bei dem vom Verf. angegebenen Verfahren die Bildung der Trithionsäure in anderer Weise vor sich. Wahrscheinlich bildet sich, wie schon Mathieu-Plessy vermuthete, erst unterschwefligsaures Kali, das durch mehr schweflige Säure bekanntlich in trithionsaures übergeht. Man hat: $2KO.S_2O_2 + 3SO_2 = 2KO.S_3O_5 + S$. — Die Darstellung des trithionsauren Kalis nach dem Verfahren von Baumann (Berz. Jahresb. 24, 53) ist dem Verf. nie gelungen. Der Schwefel wirkt auf die unterschwefelsauren Salze von Baryt, Kalk und Kali nicht ein [1]).

---

1) Auch Kessler (Jahresber. 1847/8, 376) fand Baumann's Angabe nicht bestätigt. B.

---

**Ueber die Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natriumäthyl.** Von J. A. Wanklyn. Beim Zusammenbringen von Kohlenoxyd und Natriumäthyl wird Natrium frei und eine Flüssigkeit $CO(C_2H_5)_2$ gebildet, welche Propion oder Aethyl-Propionyl zu sein scheint. (Ann. Ch. Pharm. 137, 256.)

---

**Ueber das Fluorthallium.** Von Dr. Max Buchner. Das Fluorthallium, durch Auflösen von kohlensaurem Thallium in Flusssäure dargestellt[1], bildet farblose, stark glasglänzende Krystalle, vorwaltend Octaëder, combinirt mit dem Hexaëder. Es löst sich in $1^1/_4$ Th. Wasser von 15°, noch leichter in kochendem Wasser, dagegen schwer in Alkohol. Die wässrige Lösung reagirt alkalisch. Beim Erhitzen schmilzt und sublimirt es. Durch das Sonnenlicht wird es allmälig violett gefärbt, an der Luft bleibt es unverändert. Die Analyse ergab die Formel TlFl. Versetzt man das Fluorthallium mit überschüssiger Flusssäure und lässt über Schwefelsäure verdunsten, so erhält man Krystalle von HFl, TlFl, die aus Combinationen des Octaëders mit dem Hexaëder bestehen, stark glänzen, luftbeständig sind, sich im gleichen Gewicht Wasser lösen, sauer reagiren und über 100° in Fluorwasserstoff und Fluorthallium zerfallen. (J. pr. Chem. 96, 404.)

---

**Ueber die Zusammensetzung der Schwefelsäure-Harnsäure und ihr Verhalten bei Temperaturen über 100°.** Von Dr. Julius Löwe. Zu Harnsäure wurde nach und nach so viel concentrirter reiner Schwefelsäure unter Erwärmen auf dem Wasserbade hinzugefügt, bis dieselbe sich vollständig gelöst hatte. Im Exsiccator hatte sich nach einigen Tagen aus dieser Lösung eine reichliche, derbe Krystallisation gebildet, von der die meiste Schwefelsäure durch Abtröpfeln unter dem Exsiccator entfernt wurde. Darauf wurde die Masse rasch auf poröse Thonstücke vertheilt und noch 6 Wochen, unter mehrmaliger Wechselung der porösen Unterlage, im Exsiccator liegen gelassen. Die Analyse der so dargestellten Verbindung ergab die Formel $C_5H_4N_4O_3 + 2H_2SO_4$. Fritzsche hatte früher aus seinen Analysen die Formel $C_5H_4N_4O_3 + 4H_2SO_4$ berechnet, aber F. selbst giebt zu, dass die Menge der Schwefelsäure von ihm zu hoch gefunden sei und wahrscheinlich war seine Verbindung auch nicht ganz frei von anhängender Schwefelsäure. Die Schwefelsäure-Harnsäure zieht an der Luft rasch Feuchtigkeit an, bedeckt sich zuerst mit vielen weissen Puncten, wird trübe, zuletzt weich und schmierig und zerfällt in ihre beiden Bestandtheile. Sie schmilzt im Luftbade zwischen 60 und 70° ohne Gewichtsverlust und erstarrt beim Erkalten wieder zu einer deutlich krystallinischen Masse. Bei 110—115° färbt sie sich gelblich, entwickelt schweflige Säure und wird allmälig immer zähflüssiger. Sicherlich wird die Harnsäure hierbei oxydirt, aber welche Zersetzungsproducte dabei entstehen, konnte der Verf. bis jetzt nicht feststellen. (Journ. pr. Chem. 97, 108).

---

**Ueber natürliches und künstliches Kupferwismutherz.** Von R. Schneider. Der Verf. fand erstens, dass die Wismutherze sehr verschieden sind, zweitens, dass gewisse Erze auf dem Bruch eingesprengtes Wismuth zeigen, das beim mässigen Erhitzen des Stücks vor dem Löthrohr in kleinen Kugeln hervorquillt, die sich bei der Analyse als reines Metall erwiesen. Der Verf. bemerkt, dass Wismuth bei anhaltendem Kochen mit starker Salzsäure bei Luftabschluss angegriffen wird; ferner, dass das Ko-

---

1) Die Meinung des Verf.'s, dass diese Verbindung noch nicht dargestellt sei, ist unrichtig. Kuhlmann (s. Jahresber. 1864, 253) hat sie auf dieselbe Weise wie der Verf. erhalten und ziemlich genau beschrieben. F.

balt dieser Erze sich in einer durch siedende Salzsäure nicht angreifbaren Verbindung befindet, wahrscheinlich als Speiskobalt und dass ausserdem etwas Arsen und Eisen in ihnen vorkommt. Er zeigt, dass nach seinen Versuchen für das Erz von der Grube „Neuglück" die Formel: $3 Cu_2S + BiS_3 + xBi$ festgehalten werden muss.

Das Erz von der Grube „Daniel" schwankt auch in seiner Zusammensetzung. Nach des Verf. Untersuchung kann es als 76,30 % Kupferwismutherz + 19,84 Wismuthglanz + 3,68 Wismuth = 99,82 betrachtet werden. Das Wismuth hat auch G. Rose an seiner Krystallgestalt in diesem Erz erkannt. Die von Hilger[1]) gefundenen Zahlen stimmen, wie der Verf. meint, nicht genügend mit der Formel: $3 Cu_2S + BiS_3$.

*Künstliches Kupferwismutherz* stellt der Verf. dar, indem er eine Auflösung von Kupferoxyd in starker Salzsäure bei Luftabschluss mit einem Ueberschuss von feingepulvertem Wismuth kocht. Wird in die so gebildete Lösung von Wismuthchlorid und Kupferchlorür, nach Zusatz von Weinsäure und luftfreiem Wasser, Schwefelwasserstoff eingeleitet, so fällt $3 Cu_2S, BiS_3$, das nach dem Schmelzen alle Eigenschaften des natürlichen Kupferwismutherzes von der Grube „Neuglück" besitzt. (Pogg. Ann. 127, 302.)

---

**Ueber das Vorkommen von Protagon im Blute.** Von L. Hermann. Defibrinirtes Blut oder zerkleinerter Blutkuchen werden mit so viel Aether übergossen, dass nach starkem Umschütteln sich an der Oberfläche eine Aetherschicht absetzt. Man lässt unter häufigem Umschütteln das Gefäss einige Tage lang in einem grossen, mit erwärmtem Wasser gefüllten Behälter stehen. Das Ausziehen wird mit neuen Aethermengen wiederholt. Die Aetherauszüge trübten sich aber bei 0° nur und blos einmal, als das Blut nur kurze Zeit mit dem Aeter gestanden hatte, entstand durch das Abkühlen ein Niederschlag. Der Aether wurde deshalb langsam verdunstet. Den bedeutenden, ganz krystallinischen Rückstand brachte man mit Wasser zum Aufquellen, goss das Wasser ab und entzog das beigemengte Cholesterin durch kalten Aether. Der Rückstand hatte alle Eigenschaften des reinen Protagons (Ann. Ch. Pharm. 134, 33). Das Protagon ist sehr überwiegend, wenn nicht auschliesslich, in den Blutkörperchen enthalten und zwar vorherrschend in den rothen. Es ist wahrscheinlich, dass aus Protagon Cholalsäure entsteht. (Du Bois-Reichert's Archiv, 1866, 36.)

---

**Einfache galvanische Elemente.** Von Gerardin. Der Verf. ersetzt die Zinkcylinder der Bunsen'schen Elemente durch *Eisenspäne.* Dieselben befinden sich in Wasser und als Reophor dient ein in der Mitte der Späne stehender Eisenstab. In die Thonzelle kommt mit Königswasser versetztes *Eisenchlorid* Die Electricität dieser Flüssigkeit wird durch ein Kohlenstück gesammelt, welches als positiver Pol dient. Das Kohlenstück wird aus pulverisirter Gaskohle bereitet, welche nach dem Verfahren von Carlier durch Paraffin gedichtet wird. (Compt. rend. 62, 700.)

---

**Neue Lösungsmittel des Goldes.** Von J. Nicklès. Das Gold löst sich in den früher (d. Z. N. F. 1, 425) beschriebenenen ätherischen Super-Chloriden und Bromiden. Die Manganverbindungen werden dabei zu in Aether unlöslichem Chlorür oder Bromür reducirt. Die Gegenwart des Aethers ist hierbei nicht nothwendig, da die den Sesquioxyden des Mn, Co und Ni entsprechenden Chloride und Bromide das Gold gleichfalls lösen. $Fe_2Cl_3$ und $Fe_2Br_3$ sind aber ohne Einwirkung auf das Gold. Der Verf. fand es bestätigt, dass Jod unter allen Verhältnissen nicht auf Gold ein-

---

1) Diese Zeitschr. N. F. 1, 540.

wirkt. Die ätherische Lösung eines Superjodids löst aber rasch Gold. Man braucht sogar nur in Jodwasserstoffsäure ein Superoxyd oder eine Metallsäure zu bringen, so greift das freiwerdende Jod Gold an. Leitet man HJ in Aether, in welchem Goldblättchen vertheilt sind, oder fügt man Aether zu in HJ befindlichem Gold, so löst sich Gold. Wässrige HJ ist ohne Wirkung auf Gold, giebt man aber Aether hinzu, so löst sich Gold, offenbar weil Aether nicht nur die Zersetzung der HJ beschleunigt, sondern auch für Jod und Goldjodür eine besseres Lösungsmittel als Wasser ist. HBr verhält sich gegen Gold nicht wie HJ. (Compt. rend. 62, 755.)

---

**Ueber einige Reactionen der Blutkörperchen.** Von C. F. Schönbein. Wie der Verf. früher (d. Z. N. F. 1, 734) angab, ist Wasserstoffsuperoxyd ohne Wirkung auf Cyanin. Fügt man aber zu $HO_2$-haltigem, durch alkoholische Cyaninlösung gebläutem Wasser, wenig einer Lösung von eingetrocknetem, defibrinirtem Blut, so entbläut sich die Lösung bald, ohne das die blaue Farbe der Lösung wieder hergestellt werden kann. *Frisches*, defibrinirtes Blut wirkt zwar auch entbläuend, aber viel langsamer als die Lösung des eingetrockneten. (Zeitschr. f. Biologie, 2, 1.)

---

**Ueber das Silicium im Gusseisen.** Von E. G. Tosh. Der Verf. fand die Angaben von Phipson hierüber (d. Z. N. F. 1, 639) nicht bestätigt. Bei Behandeln des Gusseisens mit Königswasser blieben von derselben Eisensorte wechselnde Mengen Si zurück, je nach der Concentration des angewandten Königswassers und dem Gehalt an freier Säure vor der Filtration der Eisenlösung. (Chem. News. 13, 145).

---

**Ueber das Silicium im Gusseisen.** Von Phipson. Der Verf. ändert seine früheren Ansichten (s. oben) dahin ab, dass er im Gusseisen nicht zwei allotrope Zustände des Si annimmt, sondern das aSi als an Eisen gebunden, das bSi aber als kieselsaures Eisen darin betrachtet. Letzteres Si wird natürlich beim Lösen des Eisens als Kieselsäure abgeschieden. Das Siliciumeisen hemmt die Stahlbildung. (Compt. rend. 62, 803.)

---

**Reinigen der Platintiegel.** Von E. Sonstadt. Man bringt in den Tiegel das trockne Doppelsalz von Chlormagnesium-Chlorammonium und erhitzt den Tiegel damit etwa eine Stunde lang bei Eisenschmelzhitze. Dadurch wird nicht nur alles beigemengte Eisen entfernt, sondern auch die durch Gasflammen oder Aufschliesen von Silicaten angegriffenen Platintiegel werden vollkommen wieder hergestellt. Das so gereinigte Platin ist weicher und weisser als das gewöhnliche käufliche. Der Verf. hebt noch hervor, dass beim heftigen Glühen der Platintiegel in *käufliger* Magnesia, die Tiegel angegriffen werden. Erhitzte er aber den Tiegel in *reiner* Magnesia, so blieb das Gewicht desselben selbst nach mehreren Operationen ganz constant. (Chem. News 13, 145.)

---

**Ueber die Anziehungskraft der Elemente.** Von A. und P. Dupré. Aus einer grösseren Untersuchung theilen die Verf. einstweilen folgendes Gesetz mit. Die Anziehungskraft der Elemente, reducirt auf Einheit der Oberfläche und der Dichte, ist umgekehrt proportional ihren Atomgewichten. Für den Wasserstoff wurden annähernd für je 1 Millim. 0,027 Grm. erhalten. — Wenn sich zwei Elemente vereinigen, so kann innerhalb gewisser Grenzen eine Abstossung eintreten. Daraus erklärt sich z. B. warum bei der Zersetzung des Stickoxyds Wärme frei wird. (Compt. rend, 62, 791.)

---

**Ueber Thalliumglas.** Von Lamy. Da die vom Verf. dargestellten Thalliumalkoholate (s. Jahresber. 1864, 463) sich durch ihr bedeutendes

Brechungs- und Dispersionsvermögen sehr auszeichnen, hat der Verf. jetzt versucht, im gewöhnlichen Glase das Kali oder das Blei durch Thallium zu ersetzen, um so ein Glas mit grösserem Brechungsvermögen zu erhalten. Es ist dies vollständig gelungen. Bei einem ersten Versuche wurde aus 300 Th. Sand, 400 Th. reinem kohlensauren Thallium und 100 Th. kohlensaurem Kali ein leicht schmelzbares und leicht affinirbares Glas erhalten, aber die erkaltete Masse war nicht homogen. Die oberen Schichten im Tiegel waren weniger gelb, specifisch leichter und weniger reich an Thallium, als die unteren. Eine zweite Probe wurde aus 300 Th. Sand, 200 Th. Mennige und 335 Th. kohlensaurem Thallium bereitet. Das Gemenge schmolz leichter und liess sich leichter affiniren, als das vorige, das Glas war völlig homogen und besass eine angenehme gelbe Farbe. Das spec. Gewicht 4,235 und der Brechungsindex 1,71 (für den gelben Strahl) waren grösser als bei allen bekannten Glassorten. Durch Veränderung der Thalliummenge erhielt der Verf. Glasarten, deren spec. Gewicht zwischen 4,235 und 5,625 und deren Brechungsindex zwischen 1,71 und 1,965 schwankte. Aus diesen Versuchen schliesst der Verf. 1. dass das Thallium das Kalium besser, als das Blei im Glase ersetzen kann, 2. dass das Thallium dem Glase eine gelbe Farbe ertheile, 3. dass das Thalliumglas spec. schwerer und stärker brechend als das Kaliglas ist, und 4. dass sich diese Eigenschaften des Thalliumglases unzweifelhaft bei der Darstellung gewisser optischer Gläser und künstlicher Edelsteine verwerthen lassen. (Bull. soc. chim. N. S. 5, 164. Mars 1866.)

---

**Zur Geschichte des Acetylens.** Von Berthelot. Lässt man electrische Funken durch ein Gemisch von Cyangas und Wasserstoffgas schlagen, so entsteht Acetylen. Der Versuch erfordert eine stark geladene Batterie, denn das Gasgemenge setzt dem Durchgange des Funkens grossen Widerstand entgegen; die Platindrähte dürfen deshalb nicht weiter als einige Millimeter von einander entfernt sein. Der überschlagende electrische Funke hat das Aussehen eines breiten prächtigen bläulichen Bandes, umgeben von einem hellen Schein. Einige Minuten genügen, um eine bemerkbare Menge von Acetylen zu erzeugen, indess findet die Bildung dieses Gases unter diesen Umständen etwas langsamer statt, als bei kohlenwasserstoffhaltigen Gasen, ohne dass sonst irgend ein characteristischer Unterschied bemerkbar wäre. Um das Acetylen nachzuweisen, lässt man das überschüssige Cyangas durch ein Stück feuchtes Kalihydrat absorbiren und behandelt das zurückbleibende Gas mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung. Es ist unbedingt nöthig das Cyangas vorher zu entfernen, weil dieses ebenfalls von der Kupferlösung absorbirt wird und darin einen grünlichen Niederschlag bewirkt. — In einem Gasgemisch von Schwefelkohlenstoff und Wasserstoff erzeugt der electrische Funken ebenfalls Acetylen unter Abscheidung von Schwefel, der sich zum Theil mit dem Platin verbindet. Die Bildung von Acetylen findet indess hier noch langsamer, als im vorherigen Falle statt, und um dasselbe mit Sicherheit nachzuweisen, ist es gut 1—2 Stunden lang Funken durchschlagen zu lassen. Man entfernt dann mit einem Stückchen feuchten Kalihydrats etwas Schwefelwasserstoff, bringt in die Röhre zur Absorption des Schwefelkohlenstoffs 5—6 Tropfen Alkohol, ohne das Kalihydrat vorher zu entfernen, füllt das zurückbleibende Gas in eine andere Röhre um und behandelt es hier mit der Kupferlösung. Man darf aber nicht zuviel von dem Reagenz auf einmal hinzusetzen, sondern muss dasselbe Tropfen für Tropfen in die Röhre eintreten lassen, bis es eine dünne Schicht auf dem Quecksilber bildet. — In einem Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff ist die Bildung des Acetylens viel schwieriger nachzuweisen. Wenn man nicht besondere Vorsichtsmasregeln anwendet, kann man mehrere Stunden lang electrische Funken hindurchschlagen lassen, ohne dass sich auch nur eine Spur Acetylen bildet. Als der Verf. aber in ein Gemisch von 2 Volumen Wasserstoff und ein Volumen Kohlenoxyd ein Stückchen feuchtes Kalihydrat brachte, um dadurch zu gleicher Zeit das

Wasser und die Kohlensäure in dem Maasse, wie diese sich bilden, fortzunehmen, gelang es ihm, die Bildung von Acetylen nachzuweisen, jedoch musste er zu dem Zwecke 10 Stunden lang sehr starke electrische Funken hindurchschlagen lassen. Man sieht hieraus, dass die sofortige Bildung von Acetylen, wenn man electrische Funken durch ein Gas schlagen lässt, welches frei ist von Schwefel und gebundenem Stickstoff, ein characteristisches Zeichen für die Anwesenheit eines gas- oder dampfförmigen Kohlenwasserstoff's ist[1]. (Bull. soc. chim. N. S. 5, 169. Mars 1866.)

---

**Ueber das Verhalten des Wasserstoffs zum Acetylen unter dem Einfluss des Platinschwarzes.** Von P. de Wilde. In eine graduirte Glocke wurde über Quecksilber ein bestimmtes Volumen Wasserstoff eingefüllt und dann ein erbsengrosses Stück zusammengedrückten Platinschwarzes hinzugefügt. Im ersten Augenblicke trat eine geringe Absorption ein und es wurde etwas Wasser gebildet, weil das Platinschwarz Sauerstoff enthielt. Mit Hülfe einer Platinspirale wurde dann das Stückchen Platinschwarz etwas in die Höhe gehoben und hierauf ein abgemessenes Volumen Acetylengas hinzugelassen. Sofort trat eine sehr rasche Absorption ein, die nach einer halben Stunde beendigt war. Sehr sorgfältig ausgeführte Versuche haben gezeigt, dass jedesmal, wenn Wasserstoff im Ueberschuss vorhanden ist, ein Volumen Acetylen genau 2 Volumen Wasserstoff absorbirt. Dabei verschwindet der Geruch des Acetylens vollständig und es lässt sich dasselbe nachher nicht mehr mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung nachweisen. Es scheint demnach, als ob sich bei dieser Reaction Acetylwasserstoff bilde nach der Gleichung:

$$\underset{\text{2 Vol.}}{C_2H_2} + \underset{\text{4 Vol.}}{2\,H_2} = \underset{\text{2 Vol.}}{C_2H_6}$$

Das entstehende Gas ist in der That geruchlos, brennt mit leuchtender Flamme und wird weder von rauchender Schwefelsäure noch von Brom absorbirt. Auf keinen Fall ist es demnach Aethylen.

Führt man denselben Versuch aber anstatt mit zwei nur mit einem Volumen Wasserstoff aus, so scheint sich Aethylen zu bilden. — Auch andere organische Körper absorbiren unter diesen Umständen Wasserstoff.

(Bull. soc. chim. N. S. 5, 175. Mars 1866.)

---

**Ueber das Verhalten einiger Oxydulsalze zu verschiedenen Gasen.** Von Berthelot. 1. Ammoniakalisches Kupferchlorür absorbirt sofort: Sauerstoff, Kohlenoxyd, Acetylen, Aethylen, Allylen und Propylen (schwach) aber es wirkt *nicht sofort* auf Stickoxydgas.

2. Eisenvitriol, gelöst in einem Gemisch von Ammoniak und Salmiak, absorbirt, wie bekannt, sehr rasch Sauerstoff und Stickoxyd. Auf das Acetylen, Allylen, Aethylen, Propylen und Kohlenoxyd übt es keine besondere Einwirkung aus.

3. Schwefelsaures Chromoxydul, in demselben Gemisch gelöst, absorbirt Sauerstoff, Stickoxyd, Acetylen und Allylen, wirkt aber nicht ein auf Kohlenoxyd, Aethylen und Propylen. (Bull. soc. chim. N. S. 5, 193. Mars 1866.)

---

**Ueber eine neue Bildungsweise der organischen Metallverbindungen.** Von J. Alfred Wanklyn. Erhitzt man die krystallinische Verbindung von Natriumäthyl und Zinkäthyl im Wasserbade mit Quecksilber und Zink, so wird sie rasch in Zinkäthyl und Natriumamalgam zersetzt nach der Gleichung

$$Hg + Zn + 2\,NaC_2H_5 = HgNa_2 + Zn(C_2H_5)_2.$$

---

1) Vergl. diese Zeitschr. N. F. 2, 189.

Aus 10 Grm. der Verbindung wurden 7 Grm. ziemlich reines Zinkäthyl, welches nicht ganz 0,5 Proc. Natrium enthielt, und ein an Natrium sehr reiches Amalgam erhalten. Beim Erhitzen der Natriumäthylverbindung mit Quecksilber und Magnesiumdraht wurde eine weisse feste Masse erhalten, die nicht rauchte, an der Luft sich freiwillig entzündete und Magnesium und Zink, aber nur Spuren von Natrium enthielt. Das Quecksilber war reich an Natrium. Im Wasser bewirkte es ein sehr heftiges Aufbrausen, weit heftiger, als es einfaches Natriumamalgam thut. Der Verf. glaubt deshalb, dass die Gegenwart einer kleinen Menge von Magnesium im Natriumamalgam die Wirksamkeit des Letzteren erhöht. Beim Erhitzen des Natriumäthyls mit Quecksilber und Kupfer, Quecksilber und Eisen oder Quecksilber und Silber entstand Quecksilberäthyl und Natriumamalgam. Die Gegenwart des Kupfers, Eisens und Silbers scheint wenig oder gar keinen Einfluss auf den Verlauf der Reaction zu haben. Das Natriumäthyl besitzt demnach die merkwürdige Eigenschaft, das Natrium an das Quecksilber abzugeben. Der Verf. glaubt, dass aus diesem Grunde auf die Bestimmungen der Dampfdichte organischer Metallverbindungen nach der Methode von Gay-Lussac nicht viel Gewicht zu legen sei. Die anomalen Resultate, welche Buckton und Odling (s. diese Zeitschr. N. F. 1, 235) beim Aluminiumäthyl und -methyl erhielten, rühren wahrscheinlich daher, dass diese Verbindungen durch das Quecksilber des Bades zersetzt wurden; man wird sehr wahrscheinlich völlig verständliche und normale Resultate auch bei diesen Verbindungen erhalten, wenn man die Dampfdichte nach der Methode von Dumas bestimmt. (Chem. Soc. J. 4, 128.)

---

**Einwirkung von Hitze auf Eisenoxydhydrat bei Gegenwart von Wasser.** Von Edward Davies. Péan de St. Gilles, der die Eigenschaften des durch längeres Kochen mit Wasser veränderten Eisenoxydhydrats näher untersuchte (s. Jahresber. 1855, 401), glaubt, dass dieses veränderte Hydrat die Zusammensetzung $Fe_2\Theta_3,H_2\Theta$ habe. Der Verf. hat frisch gefälltes Eisenoxydhydrat theils nach dem Auswaschen, theils direct in der Flüssigkeit, in der es mit Ammoniak, Kali- oder Natronhydrat gefällt war, 100—112 Stunden mit Wasser gekocht, oder 1004—2000 Stunden auf 50—60° erhitzt und darauf analysirt. Der Wassergehalt betrug in allen Fällen nur zwischen 4,05 und 5,77 %, während die obige Formel 10,11 Proc. Wasser verlangt. Es scheint deshalb, dass der grösste Theil des Hydrats bei dieser Behandlung in wasserfreies Eisenoxyd übergeht. Das so erhaltene Oxyd ist ziegelroth und sehr dicht, spec. Gewicht = 4,545, es löst sich sehr langsam in Salpetersäure, leichter in Salzsäure. Unter dem Mikroskop erscheint das getrocknete Oxyd als eckige Massen, in dünnem Zustande durchscheinend. In der Hoffnung, aus diesem Oxyde das unveränderte Hydrat zu entfernen, behandelte der Verf. es eine Stunde mit verdünnter Salpetersäure bei 50°, allein der nicht gelöste Rückstand enthielt nach dem Auswaschen und Trocknen bei 50° noch 3,517 Proc. Wasser.

Diese Versuche zeigen, dass die grossen Lager von Hämatit, die sich in England und anderen Ländern finden, wegen ihres wasserfreien Zustandes keineswegs die Annahme einer grossen Hitze nothwendig machen. Wahrscheinlich würden weit niedrigere Temperaturen, als bei den obigen Versuchen, bei Gegenwart von Wasser in einem langen Zeitraume dieselbe Umwandlung bewirken.

Chromoxydhydrat und Thonerdehydrat werden durch 100stündiges Kochen mit Wasser, wie es scheint, nicht verändert, sie behalten ihre gelatinöse Beschafenheit und ersteres hält 5, letzteres 3 Aequ. Wasser zurück. (Chem. Soc. J. 4, 69.)

---

**Ueber die Einwirkung der Alkalien auf Rohrzucker.** Von E. Sostmann. Bekanntlich wird durch Alkalien das Polarisationsvermögen des Zuckers

vermindert. Ueber den quantitativen Einfluss wird der Verf. später berichten. Durch eine Reihe genauer Bestimmungen weist nun der Verf. nach, dass, den Angaben von Michaelis entgegen, der Rohrzucker beim Erhitzen mit Kali- oder Natronlauge auf 100° keine Veränderung erleidet. Neutralisirt man die alkalische Zuckerlösung, so zeigt sie genau denselben Polarisationseffect, wie reine Zuckerlösung vom gleichen Procentgehalt. Die Angabe von Steinberg, durch Alkalien werde der Rohrzucker in Schleimzucker verwandelt, ist demnach ebenfalls unrichtig.

Die Verbindungen des Zuckers mit den Alkalien werden aus ihren wässrigen Lösungen durch Weingeist oder Aether als ölartige Massen abgeschieden. Die Natronverbindung lässt sich austrocknen, während die Kali-Verbindung, sowie zucker-kohlensaures Kali, selbst nach längerem Trocknen bei 100° in einem kohlensäurefreien Luftstrom zähe und durchsichtig bleiben. Die Polarisationen dieser Verbindungen und die Bestimmung der Alkalien darin liessen nicht auf ihre atomistische Zusammensetzung schliessen, weil die Präparate aus verschieden concentrirten Lösungen abgeschieden, eine wechselnde Zusammensetzung zeigten. (Zeitschr. f. Zuckerindust. 16, 82.)

---

**Anwendung des Wismuthoxyds als Solution zur Erkennung des Zuckers im Harn.** Von Francqui und van de Vyvere. Eine alkalische Wismuthlösung giebt bei der Untersuchung des Harns auf Zucker ein weit sichereres und augenfälligeres Resultat als das von Boettger vorgeschlagene *magisterium bismuthi.* Zur Darstellung einer solchen Lösung wird salpetersaures Wismuth mit einem grossen Ueberschuss von Kali gefällt, dass Ganze mässig erwärmt und Weinsäurelösung hinzugetröpfelt. Noch ehe die alkalische Reaction wieder verschwunden ist, löst sich der Niederschlag vollständig auf. Setzt man von dieser Flüssigkeit einige Tropfen zu diabetischem Harne und erhitzt zum Kochen, so tritt alsbald Verdunkelung ein und das Wismuth schlägt sich metallisch als ein schwarzes krystallinisches Pulver auf die Wand des Glases nieder. Die normalen Bestandtheile des Harns zersetzen das Reagenz nicht; Albumin bewirkt zwar darin eine schwache bräunliche Trübung (wahrscheinlich von Schwefelwismuth), lässt sich aber leicht vor der Untersuchung auf Zucker entfernen.

(Wittstein's Vierteljahresschr. 15, 265, aus l'art medical. Journ. de méd. de Bruxelles Avril 1865, 359.)

---

**Ueber die Bereitung des schwefelsauren Eisenoxydulammoniaks.** Von Dr. J. Stinde. Um dieses Salz in schönen Krystallen zu erhalten, lässt man es aus einer Lauge, die überschüssigen Eisenvitriol enthält, krystallisiren. Man löst 9 Theile Eisenvitriol in so viel heissem Wasser, dass die Lösung, heiss gemessen, 42° Baumé zeigt, säuert mit Schwefelsäure an, fügt eine entsprechende Menge von Eisendrehspänen hinzu und bringt die Lauge, sobald alles Eisenoxyd reducirt, durch Zusatz von heissem Wasser wieder auf 42° Baumé. Man filtrirt und giesst die schwach angesäuerte Lösung von 4 Theilen schwefelsaurem Ammoniak in $1\frac{1}{2}$ Theil heissem Wasser hinzu. Das Ganze wird mit Schwefelsäure angesäuert, auf 1 Pfund Eisenvitriol 10—15 Grm. conc. Schwefelsäure, und bis zu 36—42° Baumé eingedampft. (Polyt. Notizbl. 21, 117.)

---

**Ueber das Verhalten der Magnesiasalze zu Ammoniak.** Von Richard Pribram. Aus einer Reihe von Versuchen schliesst der Verf., dass, im Widerspruch mit einer Angabe von Fourcroy (Crell's Ann. 1, 451), Ammoniak aus Bittersalzlösungen in allen Fällen mehr als die Hälfte der Magnesia niederschlägt und dass der Niederschlag um so mehr zunimmt, je länger er unter der Flüssigkeit stehen bleibt, so dass nach etwa eintägigem Stehen kaum noch $\frac{1}{10}$ der Magnesia gelöst bleibt. Aus den Filtraten von der gefällten Magnesia krystallisirten bei langsamem Verdunsten was-

serhelle, harte, mannigfach modificirte Combinationen des klinorhombischen Prismas mit der klinorhombischen Pyramide, welche nach der Formel $NH_4 OSO^3 + MgOSO_3 + 6HO$ zusammengesetzt und also mit dem entsprechenden Kalidoppelsalze und dem schwefelsauren Eisenoxydul-Ammoniak isomorph waren. Das Salz verlor erst durch mehrstündiges Erhitzen auf 140° sein Wasser vollständig. (Wittstein's Vierteljahresschr. 15, 194.)

---

**Ueber arsensaures Eisenoxyduloxyd.** Von G. C. Wittstein. Um dieses Präparat, welches in neuerer Zeit unter dem Namen *Ferrum arsenicicum* Eingang in die Medicin gefunden hat, darzustellen, werden 3 Gewichtstheile krystallisirter Eisenvitriol in 60 Gewichtstheilen kalten Wassers gelöst und zwei Gewichtstheile eingetrocknetes arsensaures Natron $[2(NaO)HOPO_5]$ gelöst in 40 Gewichtstheilen kalten Wassers unter beständigem Umrühren zugesetzt. — Nach erfolgtem Absetzen wird der Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen, an der Luft ohne künstliche Wärme getrocknet, fein gerieben und verschlossen aufbewahrt. Der Niederschlag ist wie das analoge Phosphat anfangs weiss, wird aber an der Luft dunkel olivengrün und schrumpft beim Trocknen zu festen Stücken zusammen. Getrocknet ist das Präparat tief grasgrün und giebt durch Zerreiben ein dunkel olivengrünes Pulver. Bei 100° wird es unter Wasserverlust graugrün, in der Glühhitze entweicht der Rest des Wassers und der Rückstand färbt sich graubraun. Arsensäure geht dabei nicht fort. In Wasser ist es unlöslich, in Salzsäure mit goldgelber Farbe löslich. Die Analyse ergab für die Zusammensetzung die Formel $2(3FeO, AsO_5 + 8HO) + 3Fe_2O_3\, 2AsO_5 + 16HO$. Ob indess dieses Verhältniss von 2 Aeq. Oxydulsalz und 1 Aeq. Oxydsalz immer dasselbe bleibt, oder Schwankungen unterliegt, hat der Verf. bis jetzt nicht festgestellt. Der Zusammensetzung nach steht dieses Präparat sehr nahe dem in der Natur vorkommenden Würfelerz, welchem Berzelius die Formel $3FeO, AsO_5 + 3Fe_2O_3\, 2AsO_5 + 18HO$ gab

Die von dem Präparate getrennte Salzlauge trübt sich und setzt nach einiger Zeit einen gelblich weissen flockigen Niederschlag von arsensaurem Eisenoxyd ab, der nach dem Trocknen die Formel $Fe_2O_3AsO_5 + 8HO$ hat und beim Glühen unter Verlust des Wassers und eines Theiles der Säure eine braune Verbindung $3Fe_2O_3, 2AsO_5$ zurücklässt.

(Wittstein's Vierteljahresschr. 15, 185.)

---

**Verhalten des Mannits zu alkalischer Kupfertartratlösung.** Von G. C. Wittsein. Reiner Mannit in wässriger Lösung zu alkalischer Kupfertartratlösung gesetzt, bringt weder in der Kälte noch in der Wärme eine sichtbare Veränderung hervor. Die Angabe von Bodenbender (diese Zeitschr. 1864, 724) ist unrichtig, die von ihm beobachtete Reduction rührt wahrscheinlich von einer Verunreinigung des Mannits mit einem andern Zucker her. (Wittstein's Vierteljahresschr. 15, 268.)

---

**Ueber dreibasisches phosphorsaures Bleioxyd.** Von J. K. Fischer. Versetzt man eine saure essigsaure Lösung von phosphorsauren Salzen mit überschüssigem essigsauren Bleioxyd, so besteht der Niederschlag stets aus dreibasischem Bleiphosphat (mit 3 oder 4 Aeq. Wasser). Bei analytischen Versuchen kann man ihn nach dem Glühen unbedenklich als $3PbO, PO_5$ betrachten und danach auf Phosphorsäure berechnen.

(Wittstein's Vierteljahresschr. 15, 179.)

---

**Untersuchung der China de Cuenca auf Alkaloidgehalt.** Von J. K. Fischer. Der Verf. erhielt aus 1½ Pfund (= 8960 Gran) dieser Rinde 320 Gran, d. i. 2,38 Proc. Alkaloide, welche aus 240 Gran, d. i. 1,79 Proc. Cinchonin und 80 Gran oder 0,59 Proc. Chinin bestanden.

(Wittstein's Vierteljahresschr. 15, 181.)

---

# Ueber den Boronatrocalcit und dessen Analyse.

Von Dr. G. Lunge.

(Ann. Ch. Pharm. 138, 51.)

Das aus Chile stammende Mineral enthielt nach der vollständigen Entfernung der die Knollen umhüllenden erdigen Substanz keine Spuren von Schwefelsäure, Chlor, Phosphorsäure, Kohlensäure, Thonerde, Eisen oder Mangan. Es wurde nach der Bestimmung des Wassergehaltes nach Rose's Vorschrift mit Flusssäure digerirt, darauf mit Schwefelsäure zur Trockne gebracht, der geglühte Rückstand in Salzsäure gelöst und Kalk und Magnesia wie gewöhnlich bestimmt. Zur Kalkbestimmung ist indess die lästige Operation der Austreibung der Borsäure als Fluorborgas nicht erforderlich; das Mineral löst sich sehr leicht in verdünnter Salz- oder Salpetersäure, namentlich bei mässigem Erwärmen, und die Bestimmung des Kalks in dieser Lösung durch Oxalsäure giebt ganz übereinstimmende Resultate mit der nach der ersten Methode ausgeführten Analyse. Der Gehalt des Minerals an Magnesia ist so äusserst gering, dass er für technische Zwecke übersehen werden kann. Zur Bestimmung des Natrons wurde die Sättigungscapacität der Basen zusammengenommen ermittelt, indem das Mineral in abgemessener Normalsalpetersäure gelöst und mit Normalnatronlauge zurücktitrirt wurde, bis die hellrothe Farbe der Lackmustinctur in Violett überging. Von der so gefundenen Menge Normalsäure wurde so viel abgezogen, als der gefundenen Menge von Kalk und Magnesia entsprach und der Rest auf Natron berechnet. Der Verf. hält diese Bestimmungsweise für sehr einfach und sehr genau. Die so gefundene Zusammensetzung: Wasser = 36,85 Proc., Kalk = 12,69 Proc., Magnesia = 0,50 Proc., Natron = 5,58 Proc., Borsäure = 44,38 Proc., entspricht sehr nahe der Formel:

$$2\,(NaO\ 2\,BO_3) + 5\left(\begin{matrix}CaO\\MgO\end{matrix}\right\}2\,BO_3\Bigg) + 42\ aq.$$

Sie ist nicht in Uebereinstimmung zu bringen mit der Annahme von Kraut (Arch. Pharm. 62, 125), dass die Zusammensetzung der sämmtlichen von verschiedenen Fundorten stammenden Boronatrocalcite sich auf die Formel: $NaO\ 2\,BO_3 + 2\,CaO\ 3\,BO_3 + 15\,HO$ zurückführen lasse. Ein Vergleich aller bis jetzt ausgeführten Analysen führt den Verf. zu der Schlussfolgerung, dass das mit dem Namen „Boronatrocalcit", „Tiza" u. s. w. belegte Mineral, trotz der Aehnlichkeit im Habitus und häufig sogar im Wassergehalt keine quantitativ constante Zusammensetzung habe, sondern eine Verbindung von Borsäure mit Natron und Kalk in verschiedenen Verhältnissen sei, dass jedoch der Gehalt an Borsäure nie über 2 Aequ. $BO_3$ auf je 1 Aequ. der Basen, entsprechend der Formel $RO,\ 2\,BO_3$ steige.

---

# Ueber die Löslichkeit von Salzen in Wasser.

Von G. J. Mulder.

(Scheikundige Verhandel. en Onderzoek. 3, 1, im Auszug in Archives Néerlandaises des sciences exac. et naturelles 1, 82.)

Aus einer grossen Anzahl von Experimentaluntersuchungen über diesen Gegenstand, die der Verfasser zugleich mit einer Monographie des Wassers auf 352 Seiten der „Scheikundige Verhand. en Onderzoek, 3" niedergelegt, heben wir Folgendes heraus. Zur Bestimmung der Löslichkeit bei 0° liess Verf. eine bei höherer Temperatur gesättigte Lösung sich bis 0° abkühlen, indem er Uebersättigung dadurch vermied, dass er in die Lösung einen Krystall des gelösten Salzes gab. Die Löslichkeitsgrösse für den Kochpunct bestimmte er, indem er eine bei niedrigerer Temperatur gesättigte Lösung so lange kochen liess, bis der erste Krystall sich absetzte. Für andere Temperaturen wurde das Salz einfach mehrere Stunden mit Wasser von constanter Temperatur in Berührung gelassen.

| | 1 Aequ. Salz bedarf bei 0° | | Kochpunct der Salzlösung | 1 Aequ. Salz bedarf beim Kochpunct | |
|---|---|---|---|---|---|
| NaCl [1]) | 18 | Aequ. Wasser | 109,7° | 16 | Aequ. Wasser |
| KCl | 29 | „ | 107,65° | 13 | „ |
| BaCl | 37,4 | „ | 104,1° | 19 | „ |
| $NH_4Cl$ | 20 | „ | 115° | 6,8 | „ |
| $BaNO_6$ | 290 | „ | 101,9° | 41,7 | „ |
| $PbNO_6$ | 50 | „ | 104,7° | 14 | „ |
| $NaNO_6$ | 13 | „ | 117,5° | 4,3 | „ |
| $KNO_6$ | 84,4 | „ | 114,1° | 3,4 | „ |
| $KSO_4$ | 114 | „ | 102,25° | 36 | „ |
| $NaSO_4$ | 162 | „ | 103,5° | 18,6 | „ |
| $NH_4SO_4$ | 10,4 | „ | 108,9° | 6,8 | „ |
| $MnSO_4$ | 15,2 | „ | 102,5° | 18 | „ |
| $MgSO_4$ | 24,8 | „ | 108,4° | 8,6 | „ |
| $CoSO_4$ | 35,2 | „ | 106,4° | 10 | „ |
| $NiSO_4$ | 29,2 | „ | 108,4° | 9,6 | „ |
| $ZnSO_4$ | 20,3 | „ | — | — | „ |
| $CuSO_4$ | 57,8 | „ | 104° | 11,4 | „ |
| Alaun | 956 | „ | 111,9° | 13,6 | „ |
| $FeSO_4$ | 107 | „ | bei 100° | 20 | „ |
| CaCl | 12,4 | „ | 179,5° | 1,9 | „ |
| SrCl | 20 | „ | 118,8° | 7,6 | „ |
| KJ | 14,4 | „ | 117° | 8,3 | „ |
| $KCO_3$ | 8,7 | „ | 135° | 3,7 | „ |
| $NaCO_3$ | 8,3 | „ | 105° | 13 | „ |
| $Na_2HPO_8$ | 631 | „ | 106,4° | 20 | „ |

Ferner hat der Verf. die Löslichkeitsverhältnisse dieser Salze für die zwischen dem Null- und dem Kochpunct liegenden Temperaturen bestimmt, und aus den erhaltenen Resultaten die Löslichkeits-

1) O = 8, S = 16 u. s. w. Alle Salze sind wasserfrei in Lösung gedacht.

curven construirt. Die Löslichkeit des Kochsalzes wächst darnach schwach aber regelmässig, und proportional der Ausdehnung des Wassers durch die Wärme.

Regelmässig aber stärker wächst die Löslichkeit beim KCl, KJ, $BaNO_6$, $PbNO_6$, $MgSO_4$, $NiSO_4$, $CoSO_4$, $NH_4SO_4$, $ZnSO_4$, BaCl und $NH_4Cl$.

Eine starke aber regelmässige *Curve* bilden die Löslichkeitslinien des $CuSO_4$, $NaNO_6$ und $C_4H_3NaO_4$.

Die Löslichkeitslinien von $NH_4NO_6$, $KNO_6$ und $KAl_2(SO_4)_4$ bilden zuerst eine regelmässige Curve, die von einem bestimmten Puncte an plötzlich sich in eine grade aufsteigende Linie verwandelt.

Allmälig verändert ihre Richtung die Löslichkeitscurve von $KCO_3$, $Na_2HPO_8$, CaCl, plötzlich findet diese Veränderung statt, und zwar in aufsteigender Richtung beim SrCl und $SrNO_6$, in absteigender Richtung beim $NaSO_4$, $MnSO_4$, $NaCO_3$ und $FeSO_4$. Der Verf. schreibt diese plötzlichen Löslichkeitsveränderungen nicht der Bildung eines neuen Salzes mit verändertem Wassergehalt zu, sondern einer Umlagerung der Atome des Salzes im wasserfreien Zustand, doch ohne dafür durchschlagende Gründe anzuführen.

Die Löslichkeit von $ZnSO_4$ und $NH_4SO_4$ konnte nur in engen Temperaturgrenzen genau bestimmt werden, weil diese Salze in der Wärme zersetzt werden. $ZnSO_4$ zersetzt sich schon bei $50^0$ in saures und basisches Salz.

Ueber die gleichzeitige Löslichkeit verschiedener Salze in Wasser stellte der Verf. ebenfalls viele Versuche an, aus denen er schliesst, dass bei der Darstellung gesättigter Lösungen die gelösten Mengen der verschiedenen Salze entweder in einfachem oder complicirterem Aequivalenzverhältniss zu einander stehen. Daraus folgt nach dem Verf., dass sich, wenn auch schwache, so doch ganz bestimmte chemische Verbindungen dieser Salze in den Lösungen bilden, von denen es aber nur selten gelingt, sie im festen Zustande zu isoliren. Er theilt nun die Salze, von diesem Gesichtspuncte ausgehend, in 3 Classen. 1. Diejenigen Salze, deren gleichzeitig gelöste Mengen nur von der Löslichkeit des gebildeten Doppelsalzes abhängen. Dahin gehört z. B. KCl und $NH_4Cl$. Es ist bei diesem Salze einerlei, ob man zu einer gesättigten Lösung von KCl so lange $NH_4Cl$ hinzufügt, bis nichts mehr gelöst wird, oder ob man umgekehrt verfährt, oder ob man schliesslich Wasser mit überschüssigen Mengen von KCl und $NH_4Cl$ zusammen in Berührung lässt, es bildet sich bei einer bestimmten Temperatur das Doppelsalz $2KCl + 5NH_4Cl$. Bei anderen Temperaturen ist aber das Aequivalentverhältniss ein anderes. 2. Diejenigen Salze, deren gleichzeitig gelöste Mengen von der, einem der beiden Salze eigenthümlichen Löslichkeit abhängen. Sättigt man z. B. eine bei $10^0$ gesättigte Lösung von doppelt kohlensaurem Natron mit doppelt kohlensaurem Kali, so behält ersteres seine Löslichkeit bei und es scheidet sich kein doppelt kohlensaures Natron ab, und in der Lösung befinden sich auf 1 Aequ. doppelt kohlensaures Natron 2 Aequ. doppelt koh-

lensaures Kali. Verfährt man umgekehrt bei derselben Temperatur, und fügt zu einer gesättigten Lösung von doppelt kohlensaurem Kali einen Ueberschuss von doppelt kohlensaurem Natron, so bleibt ersteres Salz vollständig in Lösung und von letzterem löst sich soviel, dass auf 4 Aequ. doppelt kohlensaures Kali 1 Aequ. doppelt kohlensaures Natron kommt.

3. Andere Salze lösen sich so zusammen, als ob jedes für sich allein da wäre. Bringt man z. B. in eine gesättigte Lösung von $KNO_6$, so viel $NaNO_6$, als sich lösen will, so bleibt alles $KNO_6$ in der Lösung, und $NaNO_6$ löst sich grade in derselben Menge, wie in reinem Wasser. Das Aequivalentverhältniss beider Salze ist $2\,KNO_6 + 7\,NaNO_6$. Verfährt man aber umgekehrt, so gehören diese Salze in die 2. Classe, indem nur $NaNO_6$ seine Löslichkeit beibehält, die von $KNO_6$ aber vermehrt wird, so dass das Aequivalentverhältniss beider in Lösung sich befindenden Salze gleich $KNO_6 + 3\,NaNO_6$ ist.

Diese Thatsachen stehen nach dem Verf. nicht in Uebereinstimmung mit dem Berthollet'schen Gesetz, sowie er auch aus der Berechnung des zur Lösung zweier Salze nöthigen Wassers für den Fall, dass das Berthollet'sche Gesetz gültig und aus der Vergleichung der berechneten Menge mit der gefundenen zu zeigen versucht, dass obiges Gesetz ungültig. Wir müssen für diesen Theil auf das Original verweisen. Die Berechnungen selbst scheinen uns auf zu unsicherem Boden zu stehen, als dass sie beweisend wären.

Fügt man zu einer gesättigten Auflösung zweier Salze ein drittes Salz hinzu, so tritt nach dem Verf. ein Theil davon in die in der Flüssigkeit existirende Verbindung ein. Ueberhaupt bilden nach dem Verf. alle in einer gesättigten, und wie er consequent folgert, auch in einer ungesättigten Lösung, z. B. in Mineralwässern, sich befindenden Salze ein einziges chemisches Ganze, eine wirkliche chemische Verbindung.

---

## Ueber Diffusion der Gase durch Cautschuck.

Von Aronstein und Sirks.

Prof. Ryhe bedurfte für einen physikalischen Versuch eines Tage lang anhaltenden Stromes von reinem Wasserstoffgas. Er bemerkte, trotzdem alle Vorsichtsmassregeln getroffen worden, dass dasselbe doch immer mit Spuren von Sauerstoff, Stickstoff und Wasserdampf verunreinigt war. Die Verbindungen zwischen den verschiedenen Trocken- und Reinigungsapparaten waren durch Cautschuckröhren hergestellt. Er glaubte deshalb den Grund der Verunreinigung in einer Diffussion der Gase durch Cautschuck suchen zu müssen. Da sich über die Durchdringbarkeit des Cautschucks für Gase nur ältere, einander wider-

sprechende Angaben vorfinden, so untersuchten wir den Gegenstand und fanden folgende Resultate.

In den einen Hals einer mit Wasserstoffgas gefüllten Flasche war eine Manometerröhre luftdicht eingesetzt, der andere Hals war durch eine luftdicht eingesetzte Glasröhre mit einem Cautschuckrohr in Verbindung, das durch eine zugeschmolzene Glasröhre abgeschlossen war. Der Stand des Manometers wurde immer so regulirt, dass der Druck bei gleichem Volumen des Gases in der Flasche abgelesen werden konnte. Die Verminderung des Volumens in der Flasche berechnet sich dann nachd er Formel $\delta = 1 - \frac{H'.(1+\alpha t)}{H.(1+\alpha t')}$ wenn H und t Druck und Temperatur am Anfang, H' und t' Druck und Temperatur am Ende der Beobachtung und $\alpha$ den cubischen Ausdehnungscoefficienten des Wasserstoffgases bedeutet. Daraus kann die Menge des ausgeströmten Wasserstoffgases und der eingeströmten Luft nach dem Graham'schen Gesetz annähernd berechnet werden.

1. Eine gewöhnliche vulcanisirte Cautschuckröhre von 3360 □Mm. Oberfläche und 1,2 Mm. Wanddicke ergab nach 3 Tagen $\delta = 0,0405$. Das entspricht annähernd 5½ % ausgeströmtem Wasserstoffgas und 1½ % eingeströmter Luft.

2. Eine braune sogenannte entvulcanisirte Cautschuckröhre von 3400 □Mm. Oberfläche und 1,6 Mm. Wanddicke ergab in 12 Tagen $\delta = 0,049$, entsprechend 6,6 % diff. H. und 1,7 % infund. Luft.

3. Eine aus reinem nicht vulcanisirten Cautschuck gemachte Röhre von circa 5000 □Mm. Oberfläche und 1,3 Mm. Wanddicke gab in 28 Tagen $\delta = 0,168$, entsprechend 22,7 % diffundirtem Wasserstoff und 5,9 % eingeströmter Luft.

Undurchdringlich für Gase kann Cautschuck gemacht werden durch einen Ueberzug von in Theer gelöstem Asphalt. Die damit bestrichenen Cautschuckröhren gaben auch nach langem Stehen $\delta = 0$. Auch zwischen Cautschuck und Glas findet keine Diffusion statt, wie an einer Röhre gezeigt wurde, die an Glas festgebunden und dann so weit mit Asphalt und Theer bestrichen wurde, als sie nicht in Berührung mit Glas war.

Leiden, den 22. April 1866.

---

## Neue Bildungsweise des Dioxymethylens.

Von W. Heintz.

(Ann. Ch. Pharm. 138, 40.)

Der Verf. hat früher beobachtet, dass beim Erhitzen der Triglycolamidsäure mit Schwefelsäure sich ein heftig riechender Dampf entwickelt und ein festes weisses Sublimat gebildet wird, welches alle Eigenschaften des Dioxymethylens besitzt. Ebenso verhalten sich gly-

colsaurer Kalk, glycolsaures Kupfer und diglycolsaurer Kalk beim Erhitzen mit überschüssiger Schwefelsäure. Zur Darstellung des Dioxymethylens aus diesen Materialien verfährt man am besten auf folgende Weise: Bei 190° anhaltend getrockneter glycolsaurer oder diglycolsaurer Kalk wird in einer geräumigen Retorte mit dem 6—8-fachen Gewicht englischer Schwefelsäure anfangs gelinde erwärmt, dann ein Thermometer in die Mischung eingetaucht, die Retorte mit einer Vorlage luftdicht verbunden und der obere Theil der Retorte mit Papier rauchmantelartig umgeben, damit sich das Dioxymethylen nicht schon in diesem Theile absetze. Man erhitzt nun möglichst rasch auf 170—180° und leitet die Erhitzung so, dass das Dioxymethylen möglichst vollständig in der Vorlage condensirt wird. Neben demselben entsteht viel Kohlenoxydgas. Sobald sich im Hals der Retorte die ersten Spuren einer Flüssigkeit absetzen, unterbricht man den Process, sammelt von dem Sublimat so viel als möglich durch Herausschaben und reibt den Retortenhals mit einer kleinen Menge durchgeglühten Asbests vollkommen aus. Die ganze Menge der Substanz wird dann zerrieben, mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen, über Schwefelsäure vollkommen getrocknet und in einer Glasröhre bei 150° sublimirt. Die Ausbeute an Dioxymethylen beträgt bei Anwendung von diglycolsaurem Kalk 8,2 Proc. Ein grosser Theil des gebildeten Dioxymethylens wird offenbar durch die Schwefelsäure wieder zerstört, die sich dabei schwärzt und schweflige Säure abgiebt. Bei Anwendung von concentrirter Phosphorsäure, anstatt der Schwefelsäure, bildet sich ebenfalls Dioxymethylen, allein nur in sehr geringer Menge.

---

# Ueber die Farbenzerstreuung durch Drehung der Polarisationsebene in Zuckerlösungen.

Von J. Stefan.

(Akd. z. Wien. 52, 486. [1866].)

Das von Soleil bei seinem Saccharimeter angewandte Compensationsverfahren gründet sich auf die Voraussetzung, dass sich zu jeder Säule einer rechts drehenden Zuckerlösung eine links drehende Quarzplatte von geeigneter Dicke finden lasse, so dass die beiden zusammen einen Körper darbieten, welcher die Eigenschaft, die Polarisationsebene zu drehen, nicht mehr besitzt. In den Beschreibungen des Soleil'schen Saccharimeters wird diese Voraussetzung als eine selbstverständlich richtige betrachtet. Sie ist dies jedoch durchaus nicht. Denn der Winkel, um den ein Körper die Polarisationsebene eines Strahles dreht, ist abhängig von der Farbe des Strahles oder von der Wellenlänge, durch welche die Farbe bestimmt ist. Sollen sich also eine Quarzplatte und eine Zuckerlösung aufheben, so müssen

die Winkel, um welche diese beiden Körper die Polarisationsebene drehen, für jede beliebige Farbe gleich gross und entgegengesetzt sein. Kann daher der Winkel, um welchen eine Quarzplatte von einem Millimeter Dicke die Polarisationsebene dreht, seiner Abhängigkeit von der Wellenlänge nach bestimmt werden durch das Gesetz $f(\lambda)$, so muss er für jede beliebige Zuckerlösung ausgedrückt werden können durch $Kf(\lambda)$, worin K eine die Wellenlänge nicht mehr enthaltende Grösse ist, die nur von der Concentration der Zuckerlösung und der Länge der vom Lichte durchlaufenen Säule abhängt. Um das Stattfinden einer solchen Beziehung unmittelbar zu erweisen, ist also nöthig, die Winkel zu bestimmen, um welche verschiedene Zuckerlösungen die Polarisationsebene von Strahlen bestimmter Farbe drehen und diese Winkel mit den entsprechenden einer Quarzplatte zu vergleichen. Der Verf. bedient sich hierzu folgender Herrichtung. Sonnenlicht wird von einem Spiegel in einen Polarisationsapparat geschickt. Dieser besteht aus zwei Nicol'schen Prismen, zwischen welchen sich die mit der Zuckerlösung gefüllte Röhre von 400 Mm. Länge befindet. Das aus dem Polarisationsapparat tretende Licht fällt auf die Spalte eines Spectralapparates (vergl. die Abhandl. d. Verf. Acad. Wien 50, 88, Sitzungsbericht). Handelt es sich um Bestimmung am rothen oder violetten Ende des Spectrums, so wird das aus dem Polarisationsapparate kommende Licht durch eine Sammellinse, in deren Brennpunct sich die Spalte des Spectralapparates befindet, auf diese concentrirt. Um dem Auge die Beobachtung zu erleichtern und auch das falsche Licht im Spectralapparate unschädlicher zu machen, wird im ersten Falle die Spalte mit einem rothen, im zweiten Falle mit einem blauen Glase verdeckt, oder auch ein solches Glas zwischen dem Heliostaten und dem Polarisationsapparate angebracht. Durch Drehung des analysirenden Nicols wird der im Spectrum auftretende dunkle Streifen der Reihe nach mit den einzelnen Fraunhofer'schen Linien zum Zusammenfallen gebracht. Die Drehung des Nicols gibt den Winkel, um welchen die Polarisationsebene jeder einzelnen Frauenhofer'schen Linie durch die Zuckerlösung gedreht wird.

Reine Stücke weissen Candiszuckers wurden in destillirtem Wasser gelöst. Drei Lösungen wurden bereitet. I. Lösung. Es wurden 10 Grm. Zucker in 90 Grm. Wasser gelöst, spec. Gew. bei 21,5° R. = 1,0375. II. Lösung. 20 Grm. Zucker in 80 Grm. Wasser, spec. Gew. bei 20° R. = 1,0804. III. Lösung. 30 Grm. Zucker in 70 Grm. Wasser, spec. Gew. bei 21,5° R. = 1,1254. Die beobachteten Drehungen sind folgende:

| | I. | II. | III. | | I. | II. | III. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| A | — | 33,25° | — | E | 34,92° | 73,25° | 114,50° |
| a | — | 37,44 | — | C | 36,38 | 75,75 | 119,30 |
| B | 19,75° | 41,08 | 64,25° | F | 42,00 | 87,75 | 136,12 |
| C | 21,77 | 45,88 | 71,37 | G | 54,42 | 114,25 | 179,00 |
| D | 27,44 | 57,69 | 89,63 | H | — | 135,75 | — |

Die Winkel, um welche eine 1 Mm. dicke Quarzplatte die Polarisationsebene der den Fraunhofer'schen Hauptlinien entsprechenden Strahlen dreht, sind nach einer in der bereits erwähnten Abhandlung des Verf. mitgetheilten Bestimmung.

| B | C | D | E | F | G | H |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 15,55° | 17,22° | 21,67° | 27,46° | 32,69° | 42,37° | 50,98° |
| | (53,11° | 67,06 | 85,406 b 88,563 | 101,38 | nach Arndtsen Pogg. Ann. 105,314) | |

Theilt man die obigen Drehungen der Zuckerlösung zuerst durch 4, um sie auf eine Säulenlänge von 100 Mm. zurückzuführen und dann durch die entsprechenden Drehungen des Quarzes, so bedeuten die so erhaltenen Quotienten die Dicke der Quarzplatten, welche für jede einzelne Farbe im Stande sind, eine 100 Mm. lange Säule der obigen Zuckerlösungen zu vernichten. Diese Quotienten sind:

| | I. | II. | III. | | I. | II. | III. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| B | 0,318 | 0,661 | 1,033 | F | 0,321 | 0,671 | 1,041 |
| C | 0,316 | 0,666 | 1,036 | G | 0,321 | 0,674 | 1,056 |
| D | 0,316 | 0,665 | 1,034 | H | — | 0,666 | — |
| E | 0,318 | 0,667 | 1,042 | | | | |

Unterscheiden sich die Gesetze, welche die Abhängigkeit der Drehung von der Wellenlänge für Quarz und Zucker bestimmen, von einander nur durch einen unveränderlichen Factor, so müssten die in einer und derselben senkrechten Reihe stehenden Werthe alle gleich sein. Die Uebersicht zeigt, dass diese Gleichheit nicht in aller Strenge, wohl aber in einem grossen Grade von Annäherung stattfindet. Denn die grössten Abweichungen betragen nur 1 bis 2 % des Quotientenwerthes. Der grösste Unterschied in den Dicken der die Drehung aufhebenden Quarzplatten beträgt für die erste Lösung 0,005, für die zweite 0,01, für die dritte 0,02 Mm., Grössen, die beim gewöhnlichen Gebrauche des Saccharimeters von den Brechungsfehlern überschritten werden. Besonders zu bemerken ist aber, dass obige Quotienten von der Linie D an für die gegen Roth hin liegenden Strahlen eine schwache, für die gegen Violett hin liegenden eine stärkere Zunahme zeigen. Denkt man sich die beiden Fächer, in welche die Schwingungsebenen der verschiedenen Farben durch eine Quarzplatte und eine Zuckerlösung von gleichem Drehungsvermögen für den Strahl D ausgebreitet werden, so auf einander gelegt, dass die Schwingungsebenen der Strahlen D zusammenfallen, so werden die Schwingungsebenen in dem durch die Zuckerlösung erzeugten Fächer auf der Seite des Roth dichter, auf der Seite des Violett aber weniger dicht angeordnet sein, als in dem durch den Quarz erzeugten Fächer. Der Unterschied aber wird, namentlich auf der Seite des Roth, nur ein geringer sein. Eine so grosse Uebereinstimmung, wie sie zwischen Quarz und Rohrzucker stattfindet, besteht nicht auch zwischen Quarz und anderen drehenden Stoffen. Nimmt man Citronenöl, ein nicht rectificirtes linksdrehendes

und ein rechtsdrehendes rectificirtes Terpentinöl, für welche Wiedemann (Pogg. Ann. 82, 222) die für 100 Mm. lange Säulen zukommende Drehungen gefunden hat, und theilt man diese Drehungen durch die entsprechenden des Quarzes, so erhält man folgende Werthe:

| | Citronöl | links drehendes Terpentinöl | rechts drehendes Terpentinöl | | Citronöl | links drehendes Terpentinöl | rechts drehendes Terpentinöl |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| B | 2,186 | 1,383 | — | E | 2,305 | 1,340 | 0,681 |
| C | 2,201 | 1,359 | 0,633 | F | 2,371 | 1,334 | 0,710 |
| D | 2,238 | 1,352 | 0,648 | G | 2,502 | 1,319 | 0,773 |

Die Zahlen in diesen Reihen weichen viel mehr von einander ab, als in dem früheren für die Zuckerlösung geltenden, und zwar beträgt die Abweichung in der ersten 14, der zweiten 4, der dritten 20 %. Zugleich ist zu bemerken, dass die Quotienten in der ersten und dritten Reihe für die von Roth gegen Violett hin auf einander folgenden Strahlen fortwährend wachsen, in der zweiten Reihe fortwährend abnehmen. Es dispergirt also bei gleicher Drehung für einen bestimmten Strahl das Citronenöl und ebenso das rechts drehende Terpentinöl die Schwingungsebene viel stärker, das links drehende Terpentinöl aber etwas schwächer als Quarz. Schon beim links drehenden Terpentinöl wird das Soleil'sche Compensationsverfahren nicht die Genauigkeit, wie beim Rohrzucker[1]) gewähren, beim Citronenöl und dem rechts drehenden Terpentinöl vielleicht gar nicht anwendbar sein.

Man kann die mitgetheilten Messungen noch benutzen zur Ableitung der *moleculare Drehungsvermögen des Rohrzuckers für die verschiedenen Fraunhofer'schen Linien*: das moleculare Drehungsvermögen für einen Strahl ist nach Biot der Winkel, um welchen eine 100 Mm. lange Säule reinen Zuckers die Polarisationsebene dieses Strahles dreht. Man kann zuerst die obigen Drehungen der verschiedenen Lösungen zurückführen auf die einer Lösung, welche in einem bestimmten Volumen 1 % Zucker enthält. Ist s das spec. Gewicht einer Lösung, also das Gewicht der Volumeneinheit, so enthält diese ps % Zucker, wenn p Gewichtstheile Zucker in 100 — p Gewichtstheilen Wasser gelöst wurden. Die gedachte Reduction geschieht also dadurch, dass man die beobachteten Drehungen jeder Lösung durch das zugehörige ps theilt. Multiplicirt man die so erhaltenen Zahlen mit 100, so hat man die Drehungen für 100-procentige Lösung, also für reinen Zucker. Die weitere Theilung durch 4, d. h. Zurückführung auf die Säulenlänge 100 Mm., giebt dann die molecularen Drehungsvermögen. Sie sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

---

1) In Dingler's polyt. Journ. 178, 158 hat Jellett ein Saccharimeter beschrieben. Es gründet sich ebenfalls auf das Princip der Compensation, nur wird der Zucker durch links drehendes Terpentinöl compensirt. Aus dem Obigen ist zu ersehen, dass dieses Verfahren nicht den Grad von Richtigkeit besitzt, wie das Soleil'sche. Und dann ist noch die Frage, ob das Terpentinöl seiner drehenden Eigenschaft nach unveränderlich bleibt.

| | I. | II. | III. | Mittel |
|---|---|---|---|---|
| A | — | 38,47° | — | 38,47° |
| a | — | 43,32 | — | 43,32 |
| B | 47,59° | 47,53 | 47,58° | 47,56 |
| C | 52,46 | 53,08 | 52,57 | 52,70 |
| D | 66,12 | 66,75 | 66,37 | 66,41 |
| E | 84,15 | 84,75 | 84,79 | 84,56 |
| b | 87,66 | 87,64 | 88,34 | 87,88 |
| F | 101,21 | 101,53 | 100,80 | 101,18 |
| G | 131,13 | 132,19 | 132,55 | 131,96 |
| H | — | 157,06 | — | 157,06 |

Kürzlich hat Wild („Ueber ein neues Polaristrobometer". Bern. 1865) ausgezeichnet genau das moleculare Drehungsvermögen des Zuckers für das Licht der Natriumflamme zu 66,417° bestimmt.

Die folgende Reihe giebt die aus den obigen Drehungsvermögen berechneten Dicken der Zuckerplatten, welche drehen, wie eine 1 Mm. dicke Quarzplatte.

| B | C | D | E | F | G | H |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 3,262 | 3,268 | 3,263 | 3,247 | 3,231 | 3,210 | 3,246. |

Man kann also sagen, im Mittel verhalten sich die Drehungsvermögen des Quarzes und des Zuckers zu einander wie 13 zu 4.

---

## Neue Synthese des Acetons.

Von Ed. Linnemann.

(Ann. Ch. Pharm. 138, 122.)

In der Hoffnung, durch Addition von Unterchlorigsäurehydrat an die Substitutionsproducte des Propylens Derivate des Glycerins zu erhalten, brachte der Verf. 2,5 Grm. Monobrompropylen (Siedepunct 56,5°, spec. Gew. 1,408) mit 150 Grm. gesättigtem Chlorwasser und 10 Grm. Quecksilberoxyd zusammen. Beim Schütteln und Erwärmen verschwand der Geruch nach Unterchlorigsäure rasch, indem sich ein heftig zu Thränen reizender, stechend riechender Körper bildete. Von dem Producte der Einwirkung wurde etwa der zwanzigste Theil abdestillirt, das Destillat mit Kochsalz gesättigt und von Neuem destillirt, so lange neben dem Wasser noch Oel überging. Dieses Oel enthielt neben etwas unzersetztem Monobrompropylen, Monochloraceton und eine bei 170—180° unter theilweiser Zersetzung siedende Flüssigkeit. Das Monochloraceton wurde durch Destillation rein erhalten. Es besass alle Eigenschaften des aus Aceton erhaltenen Productes, siedete bei 118—120°, hatte bei 16° das spec. Gew. 1,18 und ging

beim Behandeln mit Zink und Salzsäure in Aceton über. Die Bildung des Monochloracetons erklärt der Verf. durch die Gleichung

$$C_3H_5Br + HgClO = HgBr + C_3H_5ClO$$

Das Monochlorpropylen, nach Friedel's Methode mit $PCl_5$ aus Aceton dargestellt[1]), wird bei gleicher Behandlung eben so leicht in Monochloraceton[2]) umgewandelt.

Das Monochlor- und Monobrompropylen lassen sich auch unmittelbar in Aceton überführen, wenn man sie mehrere Tage mit essigsaurem Quecksilberoxyd und Eisessig auf 100° erhitzt. Das essigsaure Quecksilberoxyd verhält sich hier wie ein Quecksilberoxydhydrat, obgleich Quecksilberoxyd die Umwandlung in Aceton nicht zu vermitteln vermag. Das erhaltene Aceton, welches der Verf. indess nicht analysirt hat, war in jeder Hinsicht mit dem gewöhnlichen Aceton identisch.

Beim Behandeln mit Silberoxyd und Wasser bei 100° geht das Aceton leicht in Essigsäure (und Ameisensäure) über.

---

# Ueber die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoff auf einige Sauerstoffsalze bei erhöhter Temperatur.

Von W. Müller in Perleberg.

(Pogg. Ann. 127, 404.)

Chromsaures Kali oder chromsaures Ammoniak in einer Kugelröhre in Schwefelkohlenstoffdampf erhitzt bilden unter Erglühen erstens, wie sich aus der Gewichtszunahme ergab, in Wasser lösliches dreifach-Schwefelkalium (Schwefelammonium), das mit Bleisalzen einen rothen schwarzwerdenden Niederschlag erzeugt und bei Luftabschluss geglüht, Schwefel abscheidet. Und zweitens eine grauschwarze, in Wasser unlösliche Masse, die nach dem Trocknen im Wasserstoffstrom (um

---

1) In Betreff des gleichzeitig entstehenden „Methylchloracetols" $C_3H_6Cl_2$ fand der Verf. Friedel's Angaben bestätigt. Es siedete bei 69° und hatte bei 16° das spec. Gewicht 1,06. Das reine Monochlorpropylen aber siedet merklich niedriger als Friedel angiebt. Der Verf. fand den Siedepunct bei 23° (unter 738 Mm. Druck) und das spec. Gewicht bei 9° = 0,918. Bei der Einwirkung von $PBr_5$ auf das Aceton entsteht *Methylbromacetol*, welches bei 115—118° siedet und das spec. Gewicht 1,39 besitzt, vom Verf. bis jetzt aber auch noch nicht in ganz reinem Zustande erhalten ist.

2) Wir glauben, dass das sogenannte „Monochloraceton" nicht als ein Substitutionsproduct des Acetons, wenigstens nicht als ein normales, angesehen werden kann. Es entsteht nicht bei der Einwirkung von Chlor auf Aceton und sein Siedepunct liegt fast genau bei derselben Temperatur, bei welcher das aus Aceton mit Chlor entstehende Dichloraceton siedet. F.

etwas aufgenommenen Sauerstoff zu entfernen) die Zusammensetzung des $Cr_2S_3$ zeigte. Diese Verbindung tauscht, an der Luft geglüht, nicht Schwefel gegen Sauerstoff aus, wie man angeführt findet, sondern nimmt Sauerstoff auf und bildet wahrscheinlich ein grünes basisch schwefelsaures Salz.

Drittens beobachtete der Verf. stets Schwefelwasserstoff (durch Feuchtigkeit gebildet), Kohlensäure und Schwefelsäure, er giebt daher folgende Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} 2KOCrO_3 \\ 2NH_4OCrO_3 \end{matrix}\right\} + 5CS_2 = \left.\begin{matrix} 2\,KS_3 \\ \text{od. } (2NH_4S_3) \end{matrix}\right\} + Cr_2S_3 + 4CO + CO_2 + SO_2.$$

Der Verf. glaubt CO und $SO_2$ geben $C_2O_2.S_2O_4$ und diese Verbindung zerfalle zu: $C_2O_2.S_2O_4 = 2\,CO_2 + \underbrace{S_2O_2}_{\text{unterschweflige Säure}}$ und $S_2O_2 + HO$ (unter diesen Umständen) $= HS + SO_3$.

Wird Schwefelwasserstoff statt Schwefelkohlenstoff verwendet, so entsteht ein chromoxydhaltiges Schwefelchrom, das Oxyd bleibt beim Behandeln der Masse mit Salpetersäure zurück.

Wird antimonsaures Ammoniak durch Fällen von antimonsaurem Kali mit Salmiak erhalten, oder antimonsaures Kali durch Verpuffen von Antimon und Salpeter und Auslaugen des Kalis und salpetersauren Kalis dargestellt, in Schwefelkohlenstoff erhitzt, so bleibt, wie sich der Verf. durch qualitative Untersuchung überzeugt hat, im 1. Fall Dreifach-Schwefelantimon zurück, im 2. findet folgende Umsetzung statt: $2(KO.SbO_5) + 5\,CS_2 = 2\underbrace{(KS.SbS_3)}_{\text{in Wasser unlöslich}} + 3\,CO_2 + 2\,CO + 2\,SO_2$.

Schwefelkohlenstoff und mangansaures Kali durch Schmelzen von Braunstein, Salpeter und *viel* Kali (damit sich ein basisches Salz bildet, da das neutrale unter Verpuffung zersetzt wird) gab: $KO.MnO_3 + 2\,CS_2 = KS_3 + MnS + 2\,CO_2$. Mangansaurer Baryt aus salpetersaurem Baryt, salpetersaurem Kali und Braunstein als in Wasser unlöslicher Rückstand erhalten, giebt wahrscheinlich auch MnS, da die entstandene Schwefelverbindung beim Glühen keinen Schwefel abgiebt, aber sie lässt sich nicht von einem schwefelreichen Schwefelbaryum vollständig trennen.

Neutrales oxalsaures Kali oder Kleesalz, in Schwefelwasserstoff erhitzt, geben Kaliumsulfhydrat und etwas Schwefel und Kohle. Oxalsäure und Schwefelwasserstoff bedingen beim Erhitzen eine Abscheidung von Schwefel von weicher, gelber, undurchsichtiger Beschaffenheit und dem spec. Gewicht 1,87 (nach 7 Versuchen) $C_2O_3 + HS = 2\,CO + HO + S$. Der braune weiche Schwefel hat nach Deville und 9 Versuchen des Verf. das spec. Gewicht 1,92 — 1,93. Der Verf. bemerkt, dass man durch Einleiten von Schwefeldampf in Wasser auch gelben undurchsichtigen weichen Schwefel vom spec. Gew. 1,87 erhält. — Paraphosphorsaures Natron, durch Erhitzen von phosphorsaurem Natron erhalten, und Schwefelkohlenstoff geben: $(NaO)_2.PO_5 + CS_2$

$= (\underbrace{Na.PO_6.NaS}_{\text{eine Verbindung}}) + CO + S$, wie der Verf. aus der Bestimmung des aufgenommenen Schwefels und qualitativen Prüfungen schliesst. Die Masse giebt nämlich beim Erhitzen Schwefel ab und bildet doch kein höheres Schwefelnatrium, ferner hat sie eine weisse Farbe. Dass die einbasische Phosphorsäure entsteht, erkennt der Verf. daran, dass das frisch dargestellte Salz Eiweiss nach Zusatz von Essigsäure fällt. Einbasisches phosphorsaures Natron verändert sich beim Erhitzen in Schwefelkohlenstoff nicht. Bei Anwendung von metaphosphorsaurem Kali geht die Umsetzung weiter, man erhält bei starkem Erhitzen wahrscheinlich etwas Schwefelphosphor.

Antimonsaures Kali in Salzsäure erhitzt giebt Chlorantimon und Chlorkalium. Chromsaures Kali bei Rothgluth in Salzsäure erhitzt giebt Chlor, Wasser, Chlorkalium und krystallisirtes Chromoxyd, das bei Anwendung von trockner Salzsäure dunkler und härter wird, als bei Behandlung mit feuchter Salzsäure.

---

# Vorläufige Notiz über einige Azoverbindungen.

Von P. Alexeyeff.

1. Jaworsky hat ein *krystallisirtes Nitrotoluol*[1]) entdeckt. Ich bin gegenwärtig mit dem Studium dieses Körpers beschäftigt und will einstweilen nur erwähnen, dass bei der Einwirkung des Na-amalgams darauf eine schöne rothe krystallinische Verbindung entsteht, welche dieselben äusseren Eigenschaften und denselben Schmelzpunct wie das Azotoluid von Jaworsky und Werigo besitzt. Das weitere Studium dieses Körpers wird zeigen, ob er mit demselben identisch ist.

2. Herr St. med. Swertschewsky hat Na-amalgam auf Chloronitrobenzol einwirken lassen. Ich hoffte auf diese Weise ein Chlorderivat des Azoxy- oder Azobenzols zu erhalten. Wirklich bilden sich bei dieser Reaction schöne orangerothe Nadeln, deren Schmelzpunct 154,5° ist und deren Chlorgehalt auch ganz gut mit dem des *Chlorazoxybenzols* $\mathrm{C}_{12}H_8Cl_2N_2\mathrm{O}$ übereinstimmt.

Näheres über diesen Körper wird Herr Swertschewsky später mittheilen.

Kiew, 7/19 April 1866.

---

1) Diese Zeitschr. N. F. 1, 222.

# Ueber die Synthese von Aetherarten aus Essigäther.

Von E. Frankland und B. F. Duppa.

(Lond. R. Soc. Proc. 15, 37.)

1. *Einwirkung von Natrium und Jodäthyl auf Essigäther.* Die Verf. ergänzen ihre früheren Angaben (d. Zeitschr. N. F. 1, 395). Wie a. a. O. bemerkt, erhält man bei der Einwirkung von Jodäthyl auf mit Natrium behandelten Essigäther ein Product, dessen Siedepunct von 70° bis über 260° steigt. Durch fortgesetztes Fractioniren wird daraus der bei 119° siedende *Aethylessigsäure-Aethyläther* und der bei 151° siedende *Diäthylessigsäure-Aethyläther* abgeschieden. Ausserdem gewinnt man zwei andere bei 195° und bei 210—212° siedende Körper. Die Reindarstellung derselben gelingt aber nur bei Arbeiten in grösserem Massstabe. Man bringt den Essigäther in einen Kolben, auf den ein Vorstoss aufgesetzt ist. In Letzterem befindet sich das in zollgrosse Stücke geschnittene Natrium. Die andere Oeffnung des Vorstosses wird mit einem Kühler verbunden. Man erhitzt den Essigäther vorsichtig im Oelbade, er destillirt dann auf das Natrium hinauf und die Producte der Einwirkung fliessen in den Kolben zurück. Die Temperatur des Oelbades muss gegen das Ende der Operation gesteigert werden, damit noch Essigäther abdestillirt. Man unterbricht den Versuch, sobald das Thermometer auf 130° gestiegen ist. Man bringt nun den Kolbeninhalt in einen eisernen Digestor, fügt die dem gelösten Natrium äquivalente Menge Jodäthyl hinzu und erhitzt einige Stunden auf 100°. Dann destillirt man das Product so lange mit Wasser, als noch ölige Producte übergehen. Diese werden abgehoben, gewaschen, getrocknet und fractionirt.

Man erhält zunächst viel einer zwischen 204° und 208° siedenden Verbindung. Kocht man dieselbe aber einige Stunden lang mit Kalilauge, so erhöht sich der Siedepunct auf 210—212°. Der Körper hat jetzt die Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O_3$ und ist *diäthacetonkohlensaures Aethyl* (ethylic diethacetone carbonate). Seine Bildungsweise ergiebt sich aus der Gleichung:

$$2\,C_2H_3(C_2H_5)O_2 + Na_2 = C_4H_3Na_2(C_2H_5)O_3 + C_2H_6O + H_2 \text{ und}$$
$$C_4H_3Na_2(C_2H_5)O_3 + 2\,C_2H_5J = C_4(C_2H_5)_2H_3(C_2H_5)O_3 + 2\,NaJ.$$

Der Körper ist ein farbloses, angenehm riechendes Oel von brennendem Geschmack. Er ist unlöslich in Wasser, aber in allen Verhältnissen löslich in Alkohol und Aether. Spec. Gewicht = 0,9738 bei 20°. Er destillirt bei 210—212° ohne Zersetzung. Dampfdichte bei 232° = 6,59 (ber. = 6,43). Kochende Kali- oder Natronlauge sind auf den Körper fast ohne Wirkung, aber Kalk- und Barytwasser oder alkoholisches Kali zerlegen ihn leicht. Mit Letzterem zerfällt der Körper in *Weingeist, Kohlensäure* und *Diäthylaceton:*

$$C_4(C_2H_5)_2H_3(C_2H_5)O_3 + 2KHO = CK_2O_3 + C_2H_6O + C_3H_4(C_2H_5)_2O$$

Das *Diäthylaceton* $C_7H_{14}O$ ist eine farblose, bei 137,5—139° siedende Flüssigkeit, von dem Geruch und Geschmack des Camphers. Es ist in Wasser nur wenig löslich, sehr leicht in Aether und Alkohol. Spec. Gewicht bei 22° = 0,8171. Dampfdichte bei 161° = 3,86 (ber. = 3,93). An der Luft oxydirt sich Diäthylaceton nicht und reducirt auch nicht ammoniakalische Silberlösung. Es verbindet sich mit Natrium-Bisulfit, die Verbindung ist aber selbst bei 0° flüssig. Mit alkoholischem Kali kann es ohne Zersetzung gekocht werden.

Oben wurde bereits erwähnt, dass sich aus den höher siedenden Antheilen der Einwirkung des Jodäthyls auf mit Natrium behandelten Essigäther eine bei 195° siedende Verbindung abscheiden lässt. Diese ist der schon von Geuther entdeckte *Aethyldiessigsäure-Aethyläther* (d. Zeitschr. N. F. 2, 7).

$$4\,C_2H_3(C_2H_5)O_2 + Na_2 = 2\,C_4NaH_4(C_2H_5)O_3 + 2\,C_2H_6O + H_2 \text{ und}$$
$$C_4NaH_4(C_2H_5)O_3 + C_2H_5J = C_4(C_2H_5)H_4(C_2H_5)O_3 + NaJ.$$

Die Verf. bezeichnen diesen Körper als *äthacetonkohlensaures Aethyl* (ethylic ethacetone carbonate). Sie fanden die Angaben Geuther's bestätigt, mit Ausnahme des Verhaltens gegen Alkalien. Der Behauptung Geuther's entgegen finden sie, dass dieser Aether durch kochende Kali- oder Natronlauge leicht gespalten wird in *Weingeist, Kohlensäure* und *Aethylaceton:*

$$C_4(C_2H_5)H_4(C_2H_5)O_3 + 2\,KHO = CK_2O_3 + C_2H_6O + C_3H_5(C_2H_5)O.$$

Der Aether wird durch Baryt- und Kalkwasser oder alkoholisches Kali noch leichter zersetzt. Das bei der Zersetzung erhaltene Aethylaceton reinigt man durch Schütteln mit Natrium-Bisulfit. Das *Aethylaceton* ist eine farblose, stark und angenehm riechende Flüssigkeit. Siedepunct 101°. Spec. Gewicht bei 22° = 0,8046. Dampfdichte bei 124° = 2,951 (ber. = 2,971). Aethylaceton ist luftbeständig, reducirt nicht eine ammoniakalische Silberlösung und bildet mit Natrium-Bisulfit eine krystallisirte Verbindung. Alkoholisches Kali ist ohne Wirkung.

2. *Natrium, Jodmethyl und Essigäther.* Bei der grossen Lebhaftigkeit, mit welcher Jodmethyl auf die Natriumverbindung des Essigäthers einwirkt, braucht man hierbei einen Digestor nicht. Sobald die Zersetzung des Essigäthers beendet ist, entfernt man den Vorstoss und verbindet den Kolben unmittelbar mit dem Kühler. Man giesst nun das Jodmethyl allmälig hinzu und destillirt hierauf mit Wasser die gebildeten Aetherarten ab. Säuert man, sobald nichts Oeliges mehr übergeht, den Rückstand mit Schwefelsäure an und destillirt abermals, so geht Essigsäure mit Spuren von höheren Homologen derselben über. Die wässrige Schicht des ersten Destillates enthielt Weingeist. Die ölige Schicht begann bei 75° zu sieden, der Kochpunkt stieg aber rasch auf 183° und zwischen 183—184° ging fast die ganze Menge der Flüssigkeit über. Die Analysen zeigten, dass man es mit einem Gemenge zweier Körper $C_7H_{12}O_3$ und $C_8H_{14}O_3$ zu thun hatte, die wegen der nahe übereinstimmenden Siede-

puncte durch Fractioniren nicht getrennt werden konnten. Die Verf. kochten deshalb das Gemenge mit Kalilauge, wodurch das *methylacetonkohlensaure Aethyl*, wie die entsprechende Aethylverbindung, leicht zerstört wurde, während das *dimethylacetonkohlensaure Aethyl* davon kaum angegriffen wird.

Der *dimethylacetonkohlensaure Aether* $C_8H_{14}O_3$ ist eine ölige, farblose Flüssigkeit von angenehmem aromatischem Geruche und brennendem Geschmack. Er ist in Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Spec. Gewicht bei 16° = 0,9913. Er siedet unzersetzt bei 184° Dampfdichte bei 194° = 5,36 (ber. = 5,45). Seine Bildung ergiebt sich aus den Gleichungen:

$$2\,C_2H_3(C_2H_5)O_2 + Na_2 = C_4Na_2H_3(C_2H_5)O_3 + C_2H_6O + H_2$$
$$C_4Na_2H_3(C_2H_5)O_3 + 2\,CH_3J = C_4(CH_3)_2H_3(C_2H_5)O_3 + 2\,NaJ.$$

Barytwasser und alkoholisches Kali zersetzen den Aether leicht bei Siedehitze in *Kohlensäure, Weingeist* und *Dimethylaceton:*

$$C_4(CH_3)_2H_3(C_2H_5)O_3 + 2KHO = CK_2O_3 + C_2H_6O + C_3H_4(CH_3)_2O$$

Das mit Aethylaceton isomere *Dimethylaceton* $C_5H_{10}O$ ist eine farblose, angenehm nach Petersilie und Aceton riechende, bei 93,5° siedende Flüssigkeit. Spec. Gewicht bei 13° = 0,8099. Dampfdichte bei 122° = 2,92 (ber. = 2,97). In seinen Eigenschaften stimmt das Dimethylaceton vollständig mit dem Diäthylaceton überein und geht mit Natrium-Bisulfit auch nur schwierig eine krystallinische Verbindung ein.

Es wurde oben erwähnt, dass der dimethylacetonkohlensaure Aether stets mit *methylacetonkohlensaurem Aether* gemengt erhalten werde. Nur bei einem Versuche, wo die Einwirkung des Natriums auf Essigäther nicht so weit getrieben wurde, erhielten die Verf. ein Product, das wesentlich aus methylacetonkohlensaurem Aether bestand. Diese Verbindung ist der schon von Geuther erhaltene *Dimethylencarbonmethylenäther* $C_7H_{12}O_3$ (*Methyldiessigsäure-Aethyläther*).

$$2\,C_2H_3(C_2H_5)O_2 + Na = C_4NaH_4(C_2H_5)O_3 + C_2H_6O + H$$
$$C_4NaH_4(C_2H_5)O_3 + CH_3J = C_4(CH_3)H_4(C_2H_5)O_3 + NaJ$$

Den Angaben Geuthers entgegen wird dieser Aether durch Kalilauge leicht zersetzt in *Kohlensäure, Weingeist* und *Methylaceton:*

$$C_4(CH_3)H_4(C_2H_5)O_3 + 2\,KHO = CK_2O_3 + C_2H_6O + C_3H_5(CH_3)O.$$

Das *Methylaceton* $C_4H_8O$ kann aus der Natriumbisulfit-Verbindung leicht rein erhalten werden. Es löst sich mässig in Wasser, weniger in Kochsalzlösung. Es riecht wie Chloroform, nur stechender. Spec. Gewicht bei 13° = 0,8125. Siedep. 81°. Dampfdichte bei 112° = 2,52 (ber. = 2,49). Es ist identisch mit dem von Freund dargestellten *Aethylacetyl* $C_2H_3O.C_2H_5$. In seinen Eigenschaften stimmt das Methylaceton vollständig mit dem Aethylaceton überein.

Ueber die durch Vertretung von H im *einfachen* Molecül des Essigäthers gebildeten Methylverbindungen werden die Verf. später

berichten. Sie haben aber bereits einen mit Buttersäure-Aether isomeren Dimethylessigsäure-Aether erhalten.

3. *Jodamyl*, *Natrium* und *Essigäther*. Die Reaction wurde in der angegebenen Weise ausgeführt. Ueber die gebildeten Producte werden die Verf. später ausführlich berichten und theilen einstweilen nur die Synthese der *Oenanthsäure* mit. Der bei der Rectification des Rohproductes zwischen 170 und 190° übergehende Antheil wurde mit alkoholischem Kali gekocht. Dadurch zerstörte man allen *amylacetonkohlensauren* und *diamylacetonkohlensauren Aether*. Das gleichzeitig entstandene Kalisalz wurde durch Destillation mit Schwefelsäure zerlegt. Im Destillat erhielt man eine ölige Säure von dem Geruch und der Zusammensetzung der *Oenanthsäure* $\mathrm{C_7H_{14}O_2}$. Ein Silbersalz und ein amorphes seifenartiges Baryumsalz entsprachen ebenfalls dieser Formel. Diese *Amylessigsäure* ist identisch mit Oenanthsäure aus *Oenanthol*.

Die Bildung der ketonkohlensauren Aether lässt sich in folgender Weise auffassen:

$$\mathrm{C_2}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{H_3}\\ \mathrm{O}\\ \mathrm{O\,C_2H_5}\end{array}\right. + \mathrm{Na} = \mathrm{C_2}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{H}\\ \mathrm{Na}\\ \mathrm{O}\end{array}\right. + \mathrm{C_2H_6O} + \mathrm{H} \text{ und}$$

$$\mathrm{C_2}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{H_3}\\ \mathrm{O}\\ \mathrm{O.C_2H_5}\end{array}\right. + \mathrm{C_2}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{H}\\ \mathrm{Na}\\ \mathrm{O}\end{array}\right. = \left\{\begin{array}{l}\mathrm{C_2H_3}\\ \left(\mathrm{C_2}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{H}\\ \mathrm{Na}\\ \mathrm{O}\end{array}\right.\right)\\ \left\{\begin{array}{l}\mathrm{O}\\ \mathrm{O.C_2H_5}\end{array}\right.\end{array}\right. = \mathrm{C_4}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{H_3}\\ \mathrm{O}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{Na}\\ \mathrm{O}\\ \mathrm{O\,C_2H_5}\end{array}\right.$$

$$\mathrm{C_4}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{H_3}\\ \mathrm{O}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{Na}\\ \mathrm{O}\\ \mathrm{O\,C_2H_5}\end{array}\right. + \mathrm{CH_3J} = \mathrm{C_4}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{H_3}\\ \mathrm{O}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{CH_3}\\ \mathrm{O}\\ \mathrm{O\,C_2H_5}\end{array}\right. + \mathrm{NaJ}$$

Bei der Zerlegung der Natriumverbindungen des Essigäthers mit Salzsäure entsteht der Aether:

$$\mathrm{C_4}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{H_3}\\ \mathrm{O}\\ \mathrm{H_2}\\ \mathrm{O}\\ \mathrm{O\,C_2H_5}\end{array}\right.$$

d. i. Geuther's *Dimethylencarbonsäureäthylenäther*. Wie es scheint, hat Geuther auch bereits die freie Säure dieses Aethers erhalten, aber nicht genauer untersucht. Dieser *acetonkohlensaure Aether* wird durch Alkalien in folgender Weise zersetzt werden:[1])

---

1) Dieses fand bereits Geuther (d. Zeitschr. N. F. 2, 7). B.

$$C_4\begin{cases}H_3\\O\\H_2\\O\\O\,C_2H_5\end{cases} + 2KHO = C\begin{cases}O\\OK\\OK\end{cases} + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O + C_3\begin{cases}H_3\\O\\H_3\end{cases}$$

Die Zersetzung der homologen ketonkohlensauren Aether erfolgt nach dem allgemeinen Schema:

$$C_4\begin{cases}H_3\\O\\C_nH_{2n}+1\\C_nH_{2n}+1\\O\\O\,C_2H_5\end{cases} + 2KHO = C_3\begin{cases}H_3\\O\\C_nH_{2n}+1\\C_nH_{2n}+1\\H\end{cases} + CK_2O_3 + C_2H_6O.$$

Vom gewöhnlichen *Aceton* ist bei dessen Formel $\begin{cases}CH_3\\CMeO\end{cases}$ keine Isomerie möglich. Dasselbe gilt vom *Methylaceton*, denn die beiden Formeln $\begin{cases}CH_3\\CAeO\end{cases}$ und $\begin{cases}CMeH_2\\CMeO\end{cases}$ lassen sich beide auf $CMeAeO$ zurückführen. Fittig's *Methylaceton* und Freund's *Acethyläthyl* stimmen in ihren Eigenschaften mit dem *Aethylaceton* der Verf. bis auf die Siedepunkte überein:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Methylaceton (F. u. D.) siedet bei | 81° | bei 760 | Millim. |
| Aethylacetyl . . . „ | 77,5—78° | „ 738 | „ |
| Methylaceton (Fittig) „ | 75—77° | | |

Die Verschiedenheit zwischen den Angaben Freund's und den Verf. kann im sehr verschiedenen Barometerstand liegen, wahrscheinlich enthielt auch das Methylaceton der Verf. noch Spuren von bei 93,5° siedendem Dimethylaceton beigemengt. Fittig hält seinen Siedepunct nur für annähernd richtig. Da durch die Synthese der Buttersäure bewiesen ist, dass äthylirtes Methyl identisch mit Propyl ist, so ist auch methylirtes Methyl gleich Aethyl und die drei obigen Acetone müssen identisch sein, denn man hat:

$$\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_3O\end{cases} \qquad \begin{cases}CMeH_2\\CMeO\end{cases}$$

Die Isomerie des *Butyraldehyds* und des *Butyrals* ergiebt sich aus den Formeln:

$$\text{Butyral: }\begin{cases}CAeH_2\\COH\end{cases} \qquad \text{Butyraldehyd: }\begin{cases}CMe_2H\\COH\end{cases}$$

Butyral wird demnach bei der Oxydation in Buttersäure, Butyraldehyd aber in Dimethylessigsäure übergehen müssen. — Von dem Keton $C_5H_{10}O$ sind 3 Isomere möglich[1]):

$$\text{Aethylaceton: }\begin{cases}CAeH_2\\CMeO\end{cases} \quad \text{Dimethylaceton: }\begin{cases}CMe_2H\\CMeO\end{cases} \quad \text{Aethylpropionyl: }\begin{cases}CMeH_2\\CAeO\end{cases}$$

1) S. A. Popoff. d. Z. 1864, 577.

Mit dem *Dimethylaceton* scheint Fittig's *Aethylaceton* identisch zu sein. Beide geben mit Natrium-Bisulfit krystallisirte Verbindungen. Ein Unterschied findet nur im spec. Gew. statt.

| | Siedep. | Sp. Gew. |
|---|---|---|
| Dimethylaceton (F. u. D.) | 93,5° | 0,8099 bei 13° |
| Aethylaceton (Fittig) | 90—95° | 0,842 „ 19° |

Vielleicht enthielt Fittig's Aceton noch Dumasin beigemengt. — Das *Aethylpropionyl* (Freund) hat denselben Siedepunkt wie *Aethylaceton*, unterscheidet sich aber wesentlich von Letzterem durch die Unfähigkeit mit Natrium-Bisulfit eine krystallisirte Verbindung zu bilden. Mit Aethylpropionyl ist jedenfalls Morley's *Propion* (Ann. Ch. Pharm. 78, 187) identisch. — Zu den Ketonen $C_5H_{10}O$ sind nach Limpricht und v. Uslar's *Propion* (Ann. Ch. Pharm. 94, 327) von 110° Siedepunct, und Friedel's bei 111° siedendes *Methyl-Butyral* (Ann. Ch. Pharm. 108, 122) zu rechnen.

Von den isomeren Ketonen $C_7H_{14}O$ sind nur das *Butyron* und das *Diäthylaceton* bekannt. Die Isomerie dieser Beiden ergiebt sich schon aus den verschiedenen Siedepuncten (144° und 137—139°).

| | Ketone | | Siedep. |
|---|---|---|---|
| $C_4H_8O$ | Butyral . . . | $\{CAeH_2; CHO\}$ | 95° |
| | Methylaceton . | $\{CMeH_2; CMeO\}$ | 81° |
| $C_5H_{10}O$ | Methyl-Butyral | $\{CPrH_2; CHO\}$ | 111° |
| | Aethylaceton . | $\{CAeH_2; CMeO\}$ | 101° |
| | Aethylpropionyl | $\{CMeH_2; CAeO\}$ | 101° |
| | Dimethylaceton | $\{CMe_2H; CMeO\}$ | 93,5° |
| $C_7H_{14}O$ | Butyron . . . | $\{CAeH_2; CPrO\}$ | 144° |
| | Diäthylaceton . | $\{CAe_2H; CMeO\}$ | 138° |

| Ketonkohlensaure Aether | | Siedep. |
|---|---|---|
| Acetonkohlensäure-Aether . . | $\{C(CMeO)H_2; CO.AeO\}$ | 176° |
| Methylacetonkohlensäure-Aether | $\{C(CMeO)MeH; CO.AeO\}$ | 184° |
| Dimethylacetonkohlens.-Aether | $\{C(CMeO)Me_2; CO.AeO\}$ | 184° |
| Aethylacetonkohlensäure-Aether | $\{C(CMeO)AeH_2; CO.AeO\}$ | 195° |
| Diäthylacetonkohlensäure-Aether | $\{C(CMeO)Ae_2; CO.AeO\}$ | 211° |

Die synthetischen Versuche der Verf. haben bewiesen, dass die

fetten Säuren von der Essigsäure abgeleitet werden können, durch Vertretung des H im Methyl der Essigsäure durch Alkoholradikale:

$$\begin{cases} \mathrm{CH_3} \\ \mathrm{CO.HO} \end{cases} \quad \begin{cases} \mathrm{CAeH_2} \\ \mathrm{CO.HO} \end{cases} \quad \begin{cases} \mathrm{CMe_2H} \\ \mathrm{CO.HO} \end{cases}$$

Essigsäure — Buttersäure (Aethylessigsäure) — Dimethylessigsäure

Bis jetzt konnten nur 2 H des Methyls in der Essigsäure vertreten werden. Die Verf. haben aber bereits Andeutungen vom Vorhandensein von Säuren erhalten, die sich durch Vertretung aller drei Wasserstoffatome in der Essigsäure ableiten lassen. Eine *Triamylessigsäure* würde demnach die Zusammensetzung der *Margarinsäure* zeigen. — Bei dieser Constitution kann es von der *Propionsäure* keine Isomere geben, von der *Buttersäure* aber zwei[1]: $\begin{cases} \mathrm{CAeH_2} \\ \mathrm{CO.HO} \end{cases}$ Aethylessigsäure, und *Dimethylessigsäure* $\begin{cases} \mathrm{CMe_2H} \\ \mathrm{CO.HO} \end{cases}$. Die erste ist identisch, wie die Verf. früher zeigten, mit Gährungsbuttersäure, während *Dimethylessigsäure* einen anderen Geruch als Buttersäure hat. Auch hat das dimethylessigsaure *Silber* eine andere Krystallform wie buttersaures Silber.

Es scheint, dass alle bis jetzt nicht synthetisch dargestellten Säuren *zwei* nicht vertretene Wasserstoffatome und normale Radicale enthalten. In ähnlicher Weise erklärt sich die Isomerie der natürlichen und synthetisch dargestellten Säuren der Acrylreihe (d. Zeitschr. N. F. 1, 487):

$$\mathrm{C_2}\begin{cases} \mathrm{H} \\ \mathrm{C_4H_8} \\ \mathrm{O} \\ \mathrm{OH} \end{cases} \qquad \mathrm{C_2}\begin{cases} \mathrm{C_2H_5} \\ \mathrm{C_2H_4} \\ \mathrm{O} \\ \mathrm{OH} \end{cases}$$

Brenzterebinsäure — Aethylcrotonsäure

Die Verf. dehnen ihre synthetischen Versuche auf Alkohole und Aether, sowie auf die Benzoylverbindungen aus.

---

## Ueber eine neue Klasse zusammengesetzter Harnstoffe.

Von A. Würtz.

(Compt. rend. 62, 944.)

Wie der Verf. früher gezeigt hat, ist das *cyansaure Amylen* $(\mathrm{C_5H_{10}.H})\mathrm{CNO}$ isomer mit dem *cyansauren Amyl* $\mathrm{C_5H_{11}.CNO}$. Durch Behandeln des Ersteren mit Ammoniak erhält man den mit

1) Bereits von Butlerow vermuthet (d. Zeitschr. N. F 1, 636). B.

Amylharnstoff isomeren *Pseudo-Amylharnstoff*. — Um letzteren zu bereiten, mengt man bei niedriger Temperatur Jodwasserstoff-Amylen mit cyansaurem Silber und destillirt, nach vorherigem Erhitzen, das gebildete cyansaure Amylen ab. Das heftig riechende Destillat wird mit überschüssigem wässrigem Ammoniak geschüttelt. Die nach 24-stündigem Stehen gebildeten Krystalle werden zwischen Fliesspapier gepresst und aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Man erhält so den *Pseudo-Amylharnstoff* $N_2\left\{\begin{array}{l}\text{ЄΘ}\\(\text{Є}_5H_{10},H)H\\H_2\end{array}\right.$ in prachtvollen Nadeln, welche bei 151° schmelzen. Beim Erhitzen im Röhrchen sublimirt ein Theil des Körpers, während gleichzeitig der Geruch nach Ammoniak auftritt. 1 Theil des Harnstoffs löst sich in 79,3 Theilen Wasser von 27°. In Alkohol ist derselbe leichter löslich. — Erhitzt man den Harnstoff im zugeschmolzenen Rohr mit sehr conc. Kalilauge auf 140—150°, so zerfällt er in Kohlensäure, Ammoniak und *Iso-Amylamin*, eine flüssige und leichter flüchtige Base als das isomere Amylamin.

Uebergiesst man Krystalle des *Pseudo-Amylharnstoffs* mit Salpetersäure, welche mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, so scheidet sich eine schwere, ölige, salpetersaure Verbindung ab. Lässt man dieses Oel einige Zeit in trockner Luft stehen, so bilden sich Krystalle, wie es scheint unter Austritt von Salpetersäure. Aus der Mutterlauge von der Darstellung der öligen Verbindung scheiden sich beim Verdunsten Krystalle von gewöhnlichem salpetersauren Harnstoff ab. Demnach ist durch die Wirkung der Salpetersäure der Pseudo-Amylharnstoff zum Theil in Amylen und Harnstoff zerfallen. Dasselbe leichte Zerfallen zeigt auch das cyansaure Amylen. Bei der Darstellung dieses Körpers wird stets neben cyansäuren Amylen in Freiheit gesetzt. Bei der darauf folgenden Behandlung mit Ammoniak bildet sich daher Harnstoff, der aber wegen seiner grossen Löslichkeit leicht vom Pseudo-Amylharnstoff getrennt werden kann. — Zu besserem Vergleich hat der Verf. auch den normalen *Amylharnstoff* genauer untersucht. Dieser bildet stark glänzende, weisse Blättchen und schmilzt bei 120°. 1 Theil löst sich schon in 28,1 Theilen Wasser von 27°. Mit Salpetersäure bildet er eine ölige Verbindung.

Durch *Kalilauge* zerfällt das *cyansaure Amylen* nicht in der Weise wie cyansaures Amyl. Nimmt man die Zersetzung in einem zugeschmolzenen Kolben vor, so zerfällt das cyansaure Amylen in Kohlensäure und *Pseudo-Diamylenharnstoff*:

$$2[\text{ЄN.}(\text{Є}_5H_{10},H)\text{Θ}] + 2\,\text{KHΘ} = N_2\left\{\begin{array}{l}\text{ЄΘ}\\(\text{Є}_5H_{10},H)_2\\H_2\end{array}\right. + \text{ЄK}_2\text{Θ}_3$$

Der *Pseudo-Diamylenharnstoff* sublimirt in dem Kolben in schönen, farblosen Nadeln. Man reinigt ihn durch Lösen in Alkohol und Versetzen der alkoholischen Lösung mit Wasser bis zur beginnenden

Trübung. Der Harnstoff scheidet sich dann in glänzend weissen Nadeln ab. Er ist sehr flüchtig. Beim Erhitzen sublimirt er, ohne zu schmelzen, zu einem Haufwerk sehr feiner und sehr leichter Nadeln. In Wasser ist er fast unlöslich. Er löst sich in Salpetersäure und Wasser fällt ihn aus dieser Lösung. Von Kalilauge wird er selbst bei der Siedehitze des Oeles nicht angegriffen. — Lässt man cyansaures Amylen mit Wasser stehen, so zerfällt es ebenfalls in Kohlensäure und Pseudo-Diamylenharnstoff.

---

# Zur Kenntniss der organischen Bestandtheile des Rübensaftes.

Von Dr. C. Scheibler.

(Zeitschr. f. Rübenzucker-Ind. 16, 222.)

1. Wie Dubrunfaut berichtet (J. pr. Ch. 53, 508), soll Rossignon bis zu 2 und 3 Proc. *Asparagin* in den Rüben nachgewiesen haben. Speciellere Angaben über diese Beobachtung fehlen. Michaelis (J. pr. Ch. 74, 389) konnte in den Rüben kein Asparagin nachweisen, offenbar zerstörte er aber das vorhandene Asparagin bei seinen Versuchen. Er entfernte nämlich den Zucker des Rübensaftes durch Gährung und übersah daher die von Dessaignes beobachtete Thatsache, dass auch das Asparagin durch Gährung zersetzt wird, in Bernsteinsäure und Ammoniak. Der Verf. suchte daher nach den Zersetzungsproducten des Asparagins im Rübensaft und fand wirklich *Asparaginsäure* in den mit Kalk geschiedenen Säften, resp. in der Melasse. Namentlich die Melasse ist zur Gewinnung der Asparaginsäure sehr geeignet. Noch vortheilhafter lässt sich diese Säure aus der, bei des Verf.'s neuem Verfahren der Zuckergewinnung aus Melasse erhaltenen, zuckerarmen Lösung gewinnen. Im Laboratorium des Verf.'s wird die Asparaginsäure daraus bereits *pfundweise* gewonnen.

Aus Melasse gewinnt man diese Säure, wenn man die mässig verdünnte Lösung der ersteren mit einer Auflösung von Bleiessig in geringem Ueberschusse ausfällt und das Filtrat mit salpetersaurem Quecksilberoxydul versetzt; es fällt alsdann unreines asparaginsaures Quecksilberoxydul, welches ausgewaschen und mit Schwefelwasserstoff zerlegt wird. Die vom Schwefelquecksilber heiss abfiltrirte Lösung wird zum Syrup eingedampft und krystallisiren gelassen, die Krystalle aber mit mässig starkem Alkohol, worin sie unlöslich sind, abgewaschen und ausgekocht, wodurch die anhaftenden Unreinigkeiten entfernt werden. Schliesslich krystallisirt man die Säure, um sie rein zu erhalten, aus Wasser um. — Das Vorkommen der Asparaginsäure

im Rübensaft ist von Wichtigkeit, weil dadurch ein Fehler in der Zuckerbestimmung durch Polarisation bewirkt wird.

Die Invertirungsmethode muss, namentlich bei der Polarisation der Melassen, bei Gegenwart der Asparaginsäure, unbrauchbare Resultate liefern. Alkalische Lösungen des Asparagins und der Asparaginsäure polarisiren *links,* saure Lösungen *rechts.*

Das Vorkommen in den Melassen und Füllmassen der *Asparaginsäure* lässt auf das Vorhandensein des *Asparagins* in den Rüben schliessen, denn es ist noch keine andere Verbindung bekannt, aus welcher Asparaginsäure hervorzugehen vermögte. Das Vorkommen des Asparagins in den Rüben erklärt die dauernde Ammoniakentwicklung aus den Säften von der Scheidung ab bis zur Füllmasse; ferner den Umstand, das alkalische Säfte bei ihrer Verkochung mehr und mehr neutrale und schliesslich sogar saure Reaction annehmen können. Die Erklärung dieser Erscheinungen ist, gestützt auf das Verhalten des Asparagins, nunmehr äussert einfach, da man weiss, dass das an sich neutrale, mit keinem Sättigungsvermögen begabte Asparagin beim Kochen mit Alkalien oder Kalk unter Ammoniakentwicklung nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_4H_8N_2O_3}_{\text{Asparagin}} + H_2O = \underbrace{C_4H_7NO_4}_{\text{Asparaginsäure}} + \underbrace{NH_3}_{\text{Ammoniak}}$$

in Asparaginsäure übergeht, welche stark saure Eigenschaften besitzt.

Sobald der Nachweis geführt werden kann, was sehr wahrscheinlich ist, dass das Asparagin die *einzige Quelle* für die Ammoniakentwicklung während der Fabrikation ist, so wird man in der quantitativen Bestimmung der Menge dieses Ammoniaks ein Mass für die vorhandene Quantität des Asparagins in den Rüben und damit vielleicht ein Mass für ihre Güte haben. Wahrscheinlich sind die unreifen Rüben reicher an Asparagin als reife und die Samenrüben enthalten sogar nichts mehr von diesem Stoff. Auch scheinen Rüben, welche den Winter hindurch eingemietet sind, an Stelle des Asparagins Asparaginsäure zu enthalten.

2. Als Bestandtheile des Rübensaftes sind zwar schon öfter *organische Pflanzenbasen* vermuthet, bisher solche aber nicht nachgewiesen. Auf folgende Weise ist dem Verf. der Nachweis eines *Alkaloids* im Rübensafte gelungen.

Frisch gepresster Rübensaft wird stark mit Salzsäure angesäuert und mit phosphorwolframsaurer Natronlösung [1]) versetzt, der entstehende Niederschlag sofort durch ein sogenanntes Falten- oder Sternfilter abfiltrirt und das klare Filtrat mehrere Tage (8 bis 10) bei Seite gesetzt. Aus demselben scheiden sich an den Gefässwänden und am Boden allmälig warzenförmig gruppirte kleine spitze Prismen ab; wenn die Abscheidung derselben nicht mehr zunimmt, decantirt man die Flüs-

1) Dieses vortreffliche Reagenz ist bekanntlich vom Verf. schon vor 6 Jahren (Monatsber. d. Acad. d. Wiss. zu Berlin, 1860, 215) zur Abscheidung der organischen Pflanzenbasen empfohlen worden.

sigkeit und spült die Krystalle mit wenig Wasser ab. Man behandelt dieselben demnächst mit reiner Kalkmilch und entfernt aus dem Filtrate den überschüssigen Kalk durch Kohlensäure. Beim Abdampfen der kalkfreien Lösung erhält man alsdann das unreine Alkaloid, welches beim Umkrystallisiren aus starkem, fast absolutem Alkohol, unter Abscheidung eines unlöslichen flockigen Körpers und durch Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure in prachtvollen Krystallen gewonnen wird.

Diese Pflanzenbase, welche ungemein leichtlöslich in Wasser und Alkohol ist, reagirt deutlich alkalisch und besitzt einen entschieden moschusähnlichen Geruch. Ueber Schwefelsäure stehend, verwittern die Krystalle, während sie an feuchter Luft zu einem Syrup zerfliessen. Die Base entwickelt beim Erhitzen ammoniakalische nach Blausäure riechende Dämpfe, welche sich zur Flüssigkeit verdichten; bei stärkerem Erhitzen bläht sie sich stark auf, entwickelt den Geruch nach verbrennender Melasse und hinterlässt eine voluminöse, vollständig aber schwer verbrennliche Kohle. Das hier beschriebene Alkaloid kann mit Vortheil auch aus den Melassen gewonnen werden. Ueber seine procentische Zusammensetzung wird der Verf. später berichten.

---

## Ueber einige Chlorsubstitutionsproducte des Toluols.

Von H. Limpricht.

*Chlortoluol* $C_7H_7Cl$. Diese von Beilstein und Geitner entdeckte Verbindung siedet bei 164° (corr.) und besitzt das spec. Gew. 1,080 bei 14°. Von Wasser bei 200°, von weingeistigem Ammoniak bei 100°, von Natriumalkoholat, von weingeistigem Natriumsulhydrat und Schwefelnatrium bei 150° wird das Chlortoluol nicht verändert. Mit Natrium erhitzt liefert es Toluol und ein bei circa 300° und darüber siedendes Oel, aber kein Benzyl. Ueber erhitzten Natronkalk geleitet entstehen ebenfalls Toluol und ölförmige Producte, ähnlich denen, welche sich bei Behandlung mit Natrium bilden.

*Chlorbenzyl* $C_7H_7Cl$. Der Siedep. ist 183° (corr.), das spec. Gew. bei 14° = 1,107. Es zerlegt sich mit Wasser bei 180° theils nach der Gleichung:

$$4\,C_7H_7Cl + 2\,H_2O = 4\,HCl + 2\,H_2O + C_{14}H_{14} + \underbrace{C_{14}H_{10}}_{\text{Anthracen}},$$

theils nach der Gleichung:

$$2\,C_7H_7Cl + H_2O = \underbrace{C_{14}H_{14}O}_{\text{Benzyläther}} + 2\,HCl.$$

Das *Anthracen* ist identisch mit der im Steinkohlentheer vorkommenden und namentlich von Anderson untersuchten Verbindung $C_{14}H_{10}$

Der *Kohlenwasserstoff* $C_{14}H_{14}$, isomerisch mit dem Benzyl, ist eine bei 282° (corr.) siedende Flüssigkeit von 1,002 spec. Gew. bei 14°.

Der *Benzyläther* $C_{14}H_{14}O$ ist schon von Cannizzaro aus dem Benzylalkohol durch Erhitzen mit Borsäure dargestellt.

Chlorbenzyl über erhitzten Natronkalk geleitet liefert *Toluylen*:

$$C_7H_7Cl = \underbrace{C_7H_6}_{\text{Toluylen}} + HCl$$

Das Toluylen ist, wie Fittig schon bemerkt hat, identisch mit Laurent's Stilben.

*Chlorobenzol* $C_7H_6Cl_2$ ist bekanntlich leicht im reinen Zustande aus Bittermandelöl und Phosphorchlorid zu gewinnen und findet sich auch unter den Chlorsubstituten des Toluols. Reines Chlorobenzol siedet bei 207° (corr.) und besitzt bei 14° das spec. Gew. 1,2557. — Beim Erhitzen mit Natrium verhält es sich vom Bromobenzol verschieden, es liefert nämlich Toluylen:

$$C_7H_6Cl_2 + Na_2 = \underbrace{C_7H_6}_{\text{Toluylen}} + 2\,NaCl$$

In Dampfform über erhitzten Natronkalk geleitet entsteht Benzol:

$$C_7H_6Cl_2 + H_2O = \underbrace{C_6H_6}_{\text{Benzol}} + CO + 2\,HCl$$

Mit weingeistigem Natriumsulfhydrat entsteht eine sehr schön krystallisirende Verbindung $C_7H_6S$[1]).

Das in den Chlorsubstituten des Toluols vorkommende Chlorobenzol lässt sich nicht vollkommen von isomerischen Verbindungen trennen, welche annähernd denselben Siedepunct besitzen müssen. Das Vorhandensein dieser Verbindung ist aber bewiesen: durch Bildung von Bittermandelöl beim Erhitzen mit Wasser, Weingeist oder wässrigem Ammoniak auf 150° und durch Darstellung der schön krystallisirenden Essigsäureverbindung $C_7H_6(C_2H_3O)_2O_2$ und Schwefelverbindung $C_7H_6S$.

*Benzoesäuretrichlorid* $C_7H_5Cl_3$. Die aus Chlorbenzoyl und Phosphorchlorid dargestellte Verbindung siedet bei 224° (corr.) und besitzt bei 14° das spec. Gew. 1,380. Ueber erhitzten Natronkalk geleitet liefert sie Benzol:

$$C_7H_5Cl_3 + 2\,H_2O = \underbrace{C_6H_6}_{\text{Benzol}} + CO_2 + 3\,HCl$$

Dieselbe Verbindung lässt sich aus dem mit Chlor behandeltem Toluol abscheiden, wie durch Uebereinstimmung des Siedepunctes, Bildung von Benzoesäure beim Erhitzen mit Weingeist, von Benzonitril beim Erhitzen mit wässrigem Ammoniak und der gut krystallisirten Base $C_{19}H_{16}N_2$ bei Behandlung mit Anilin bewiesen ist.

*Trichlortoluol* $C_7H_5Cl_3$. Es wurde aus Toluol mit Chlor gewonnen und bildet lange glasglänzende Säulen, die bei 75 – 76° schmelzen

1) Cahours. B.

und bei 237° (corr.) unverändert destilliren. Von Wasser werden sie bei 220° nicht verändert.

Unter den Chlorsubstituten ist endlich noch eine bei etwa 240° siedende Verbindung $C_7H_5Cl_3$ entweder Bichlorbenzylchlorid oder gechlortes Chlorobenzol.

*Chlorbenzoesäuretrichlorid* $C_7H_4Cl_4$. Aus Chlorbenzoylchlorür und Phorphorchlorid dargestellt siedet es bei 255° (corr.) und besitzt bei 14° das spec. Gew. 1,495.

*Tetrachlortoluol* $C_7H_4Cl_4$. Es ist unter den Chlorsubstitutionsproducten des Toluols und besteht aus Nadeln, die bei 96° schmelzen, bei 276,z° (corr.) unzersetzt sieden und beim Erhitzen mit Wasser auf 220° nicht verändert werden.

Greifswald den 7. Mai 1866.

---

## Kleine Mittheilungen.

Von C. D. Braun.

**I. Ueber die Einwirkung von metallischem Wismuth auf Phosphorsäure.** Die reducirende Wirkung, welche Kohle, Kalium, Natrium, sowie ausser diesen zwei Metallen noch einige andere auf Phosphorsäure in der Glühhitze ausüben, ist eine lang bekannte. Die eigenthümliche Erscheinung aber, welche sich darbietet, wenn Wismuth und Phosphorsäure im wasserhaltigen Zustande in der Schmelzhitze des ersteren zusammentreffen, ist noch unbekannt und theile ich darüber Folgendes mit:

Erhitzt man Phosphorsäurehydrat längere Zeit zum Schmelzen, so verliert die Säure bekanntlich einen Theil ihres Hydratwassers und es hinterbleibt je nach dem angewandten Hitzegrade und der Zeitdauer ein Hydrat, welches mehr oder weniger das Hydrat der Pyrophosphorsäure oder auch der Metaphosphorsäure darstellt. Man kann sich für vorliegenden Zweck auch des Hydrates bedienen, welches man durch Glühen von krystallisirtem basisch phosphorsauren Ammoniak erhält. Bringt man nun zu ein paar Grm. solchen, über einer guten Bunsen'schen Lampe in einem Porcellantiegel einige Minuten lang erhitzten Hydrates ein Körnchen Wismuth, etwa von der Grösse einer kleinen Erbse, so beobachtet man nach dessen Schmelzen eine eigenthümliche Erscheinung. An verschiedenen Puncten der flüssigen Wismuthkugel treten kleine Flämmchen auf, die sich noch vergrössern, wenn man für einen Augenblick die Lampe unter dem Tiegel wegzieht. Die Einwirkung ist hierbei zuweilen so stark, dass zahlreiche glühende Wismuthkügelchen, etwa von der Grösse eines Sandkorns in die Höhe geschleudert werden und so gleichsam einen feurigen Regen vorstellen. Bei dieser Einwirkung verbreitet sich gleichzeitig ein schwacher Geruch nach Knoblauch und lässt man den Tiegel nach

dem Erkalten noch einige Zeit stehen, so hat sich um das Wismuthkorn eine weisse Masse angelegt, welche aus phosphorsaurem Wismuth besteht; häufig bemerkt war auch in geringer Menge eine schwammartige Masse, die fein zertheiltes Wismuth ist. — Die Frage nun, auf welche Weise hier die Zersetzung vor sich geht, mit positiver Gewissheit zu entscheiden, vermag ich nach den bis jetzt darüber angestellten Versuchen noch nicht, doch scheint das Auftreten dieser Flämmchen von frei gewordenem und verbrennendem Phosphor herzurühren, der sich bei der stattfindenden hohen Temperatur von gebildetem Phosphorwismuth trennt und verbrennt. Es wäre aber ebenso auch denkbar, dass entstandenes Phosphorwismuth sich mit dem vorhandenen Wasser zersetze und die Erscheinung von verbrennendem Phosphorwasserstoff herrühre. · Ich beabsichtige den Versuch in etwas grösserem Massstabe und mit einigen Modificationen auszuführen, und hoffe später Genaueres hierüber mittheilen zu können.

Das Experiment gelingt sehr leicht und kann dasselbe daher wohl auch zur Demonstration, dass die Phosphorsäure Phosphor enthält, als Vorlesungsversuch empfohlen werden.

**II. Ueber das Verhalten des Kobalticyankaliums in wässriger Lösung.** Die grosse Beständigkeit, welche das Kobalticyankalium gegen verschiedene und zum Theil sehr kräftige Agentien zeigt, erleidet eine Ausnahme bei anhaltender Einwirkung von viel Wasser. Ich hatte eine sehr verdünnte Auflösung von Kobalticyankalium in Wasser — die Lösung enthielt etwas über 1 Proc. des Salzes — mehrere Wochen in einer verstopften Flasche in einem geschlossenen Schranke (also bei Abschluss des Tageslichtes) stehen und beobachtete nach dieser Zeit beim Oeffnen der Flasche einen ganz deutlichen Geruch nach Blausäure. Veranlasst durch diese Beobachtung versetzte ich eine verdünnte weingeistige Lösung des Salzes (das Filtrat von der Ausfällung einer wässrigen Lösung durch 90 p. C. Weingeist) mit etwas Natronlauge, nachdem die Flüssigkeit schon einige Wochen gestanden hatte und überliess sie dann in einer verstopften Flasche mehrere Monate der Ruhe. Nach dieser Zeit säuerte ich die Flüssigkeit mit Schwefelsäure an und erhielt sehr deutlich den charakteristischen Geruch nach Ameisensäure-Aether, so dass also kein Zweifel darüber obwaltet, dass das Kobalticyankalium in sehr verdünnter wässriger Lösung Zersetzung erleidet.

**III. Volumetrische Bestimmung der Kobalticyanmetalle.** Die Verbindungen von Kalium, Natrium mit Kobalticyan ($Co_2Cy_6$) lassen sich sehr einfach auf volumetrischem Wege durch Silberlösung bestimmen. Zu dem Zwecke löst man eine abgewogene Menge 'des betreffenden Salzes in Wasser, versetzt mit ein paar Tropfen von Kaliummonochromatlösung und lässt dann so lange von der Silberlösung zutropfen, bis der weisse, käseartige Niederschlag anfängt sich bei einigem Schütteln oder Umrühren gut abzusetzen und eine schwache

rothe Färbung von entstandenem chromsauren Silberoxyd angenommen hat. Das Chromat, welches Mohr als treffliches Mittel für die Chlortitrirung mittelst Silberlösung eingeführt hat, lässt sich aber auch für die Kobalticyantitrirung sehr gut verwenden, indem erst dann Silberchromat entsteht, wenn sämmtliches Kobalticyan an Silber gebunden ist. Von einer Kobalticyankaliumlösung, welche 7,1873 Grm. des Salzes von rein weisser Farbe in 250 Cc. Wasser enthielt, wurden die unten angegebenen Mengen abgemessen, mit 20 Cc. Wasser und ein paar Tropfen des Indicationsmittels versetzt und dann Silberlösung bis zur schwachen Rothfärbung zutropfen lassen; es wurden unter Anwendung einer Schwimmerbürette folgende Mengen verbraucht:

| Kobalticyankaliumlösung. | Verbrauchte Menge Silberlösung. | Verbrauchte Menge Silberlösung corr. für 10 Cc. der betr. Kobaltlösung. |
|---|---|---|
| 10 Cc. | 21,50 Cc. | 21,50 Cc. |
| 10 Cc. | 21,49 Cc. | 21,49 Cc. |
| 12 Cc. | 25,90 Cc. | 21,58 Cc. |
| 12 Cc. | 25,85 Cc. | 21,54 Cc. |
| 15 Cc. | 32,30 Cc | 21,53 Cc. |
| 15 Cc. | 32,45 Cc. | 21,53 Cc. |
| | Im Mittel | 21,54 |

Mit Hülfe dieser Lösung wurde nun Kobalticyankupfer analysirt und zwar in der Weise, dass 10 Cc. der Normalcyankobaltlösung mit Kupfersulfat gefällt wurden, der Niederschlag ausgewaschen, mit reiner Aetzkalilauge, die allmälig in kleinen Quantitäten zugegeben worden, gekocht und von dem schwarzen Kupferoxyd abfiltrirt. Das Filtrat wurde darauf nach vorsichtiger Neutralisation mit Salpetersäure mit der titrirten Silberlösung bestimmt. Es waren 22,5 Cc. verbraucht worden, dabei jedoch die Grenze überschritten und desshalb 2 Cc. der Normalkobalticyankaliumlösung zufliessen lassen und nun genau der Endpunct beobachtet. Es wurden verbraucht 26,1 Cc. Da 1 Cc. der Normallösung 2,15 Cc. der Silberlösung entsprechen, so ergab der Versuch $26{,}1 - 2 \times 2{,}15 = 21{,}8$ statt 21,54. Nachdem zu derselben Flüssigkeit wieder 2 Cc. Normalkobalticyanlösung gebracht worden, waren im Ganzen 30,2 Cc. der Silberlösung verbraucht worden; es verbrauchten demnach die zur Kupferfällung verwandten 10 Cc. Kobalticyankaliumlösung $30{,}2 - 4 \times 2{,}15 = 21{,}6$ Cc. Silberlösung statt 21,54, die der Theorie nach erforderlich gewesen wären. Man erkennt hieraus, auf welch' einfache Weise sich die durch Kalilauge leicht zersetzbaren Kobalticyanmetalle analysiren lassen. Da diese Methode eine sehr scharfe ist, so wird sie jedenfalls auch geeignet sein, zur Controlirung des Atomgewichtsdes Kobalts. Zu gelegener Zeit beabsichtige ich die Versuche in dieser Richtung fortzusetzen und werde dann in der Zeitschrift für analyt. Chemie ausführlichere Mittheilungen machen.

**Beiträge zur Kenntniss der chemischen Wirkung des Sonnenlichtes auf empfindliche photographische Papiere.** Von Charles R. Wright. Eine Reihe von Versuchen über diesen Gegenstand führten den Verf. zu folgenden Resultaten:

1. Papiere, die mit Lösungen verschiedener Chloralkalien präparirt sind, werden in denselben relativen Zeiten gleich stark dunkel gefärbt, gleichgültig, welches Alkalimetall mit dem Chlor verbunden ist und wie gross der constante Procentgehalt an Chlor in der Salzlösung ist.

2. Dasselbe ist der Fall bei Papieren, die mit Lösungen von Brommetallen präparirt sind und deshalb wahrscheinlich auch bei allen anderen.

3. Photochemische Induction findet bei Papieren, die mit Chloriden, Bromiden und Brom-Jodiden präparirt sind, in bemerkbarem Masse nicht statt.

4. Die relativen Zeiten, während welcher Stücke irgend eines der erwähnten Papiere dem Lichte von constanter Intensität ausgesetzt werden müssen um eine bestimmte Reihe von Farbentönen anzunehmen, sind verschieden für jedes einzelne Papier.

5. Die relativen Intensitäten des Lichtes, dem Stücke irgend eines der erwähnten Papiere während einer constanten Zeit ausgesetzt werden müssen, um eine bestimmte Reihe von Farbentönen anzunehmen, sind verschieden für jedes Papier.

6. Die relativen Zeiten, während welcher Stücke irgend eines der erwähnten Papiere dem Lichte von einer constanten Intensität ausgesetzt werden müssen, um eine bestimmte Reihe von Farbentönen anzunehmen, stehen in demselben Verhältniss zu einander, wie die relativen Intensitäten des Lichtes, dem dieselben Stücke während einer constanten Zeit ausgesetzt werden müssen, um dieselbe Reihe von Farbentönen anzunehmen.

7. Die relativen Zeiten, während welcher Stücke irgend eines der erwähnten Papiere einer constanten Lichtquelle ausgesetzt werden müssen, um eine gegebene Reihe von Farbentönen anzunehmen, oder die relativen Intensitäten des Lichtes, dem sie während einer constanten Zeit ausgesetzt werden müssen, um dieselbe Reihe von Farbentönen anzunehmen, sind in der folgenden Tabelle enthalten:

| Chloride | Bromide | Brom-Jodide | Chlor-Bromide | Chlor-Jodide | Chlor-Brom-Jodide |
|---|---|---|---|---|---|
| 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 |
| 0,975 | 0,875 | 0,810 | 0,910 | 0,875 | 0,790 |
| 0,950 | 0,800 | 0,735 | 0,840 | 0,800 | 0,700 |
| 0,925 | 0,730 | 0,660 | 0,780 | 0,735 | 0,620 |
| 0,900 | 0,670 | 0,580 | 0,730 | 0,680 | 0,560 |
| 0,850 | 0,585 | 0,500 | 0,650 | 0,600 | 0,470 |
| 0,800 | 0,515 | 0,420 | 0,580 | 0,535 | 0,390 |
| 0,750 | 0,455 | 0,350 | 0,525 | 0,480 | 0,320 |
| 0,700 | 0,410 | 0,290 | 0,475 | 0,425 | 0,265 |
| 0,650 | 0,360 | 0,240 | 0,430 | 0,375 | 0,220 |
| 0,600 | 0,320 | 0,200 | 0,390 | 0,335 | |
| 0,550 | 0,280 | | 0,355 | 0,295 | |
| 0,500 | 0,240 | | 0,320 | 0,260 | |
| 0,450 | 0,200 | | 0,290 | 0,230 | |
| 0,400 | | | | 0,200 | |

8. Mit Hülfe dieser Tabelle kann die relative Empfindlichkeit irgend eines der erwähnten Papiere hinsichtlich irgend eines besondern Farbentones berechnet werden, wenn ihre relativen Empfindlichkeiten hinsichtlich eines gegebenen Farbentones bekannt sind. (Chem. Soc. J. 4, 33.)

**Chemische Untersuchung der essbaren Kastanien.** Von Eugen Dietrich. Nach den Versuchen des Verf.'s enhalten die Kastanienkerne:

| | |
|---|---|
| Nicht trocknendes fettes Oel | 1,750 Proc. |
| Zucker | 0,415 „ |
| Stärkemehl | 29,920 „ |
| Proteïnsubstanz | 3,260 „ |
| Zellgewebe nebst Gummi, Harz, Bitterstoff, eisengrünende Gerbsäure, Aepfelsäure, Citronensäure und Milchsäure | 15,905 „ |
| Wasser | 48,750 „ |
| | 100,000 |

Die Kerne lieferten frisch aus der Schale genommen 1,473 Proc. Asche, daraus ergiebt sich für die wasserfreien Kerne 3,021 Proc. Asche. Die Schalen, welche 26,4 Proc. der Kastanien ausmachen, gaben lufttrocken 1,384 Proc., bei 110° getrocknet 1,845 Proc. Asche. Die Zusammensetzung dieser Aschen ist:

| | Kerne | Schale |
|---|---|---|
| Chlornatrium | 0,6782 Proc. | 6,8160 Proc. |
| Natron | 5,2501 „ | 9,3266 „ |
| Kali | 44,6989 „ | 2,3058 „ |
| Kalk | 3,0478 „ | 17,9758 „ |
| Magnesia | 5,8911 „ | 21,9119 „ |
| Thonerde | 0,0907 „ | 5,7937 „ |
| Manganoxydul | 0,1281 „ | 1,1846 „ |
| Eisenoxyd | 0,1147 „ | 0,7907 „ |
| Schwefelsäure | 3,0365 „ | 3,0914 „ |
| Phosphorsäure | 14,2875 „ | 8,5484 „ |
| Kieselsäure | 1,2146 „ | 3,1944 „ |
| Kohlensäure | 21,1743 „ | 18,9545 „ |
| | 99,6025 | 99,8938 |

(Wittstein's Vierteljahresschr. 15, 196.)

---

**Ueber die Auffindung von sehr kleinen Mengen Kupfer in thierischen Theilen.** Von W. Lossen. Ulex hat vor Kurzem (s. d. Zeitschr. N. F. 1, 694) die Beobachtung gemacht, dass kleine Mengen von Kupfer ausserordentlich verbreitet im Thierreich vorkommen. Bei Wiederholung des Versuches mit Ochsenfleisch nach der von Ulex angegebenen Methode erhielt der Verf. ebenfalls Kupfer. Da aber möglicher Weise dieses Kupfer durch die Flamme des Bunsen'schen Brenners oder durch die Anwendung eines Gestells und Löthrohrs aus Messing in die Masse eingeführt sein konnte, wiederholte der Verf. den Versuch mit derselben Quantität Fleisch unter Fernhaltung aller kupfernen Apparate und erhielt jetzt nicht die geringste Spur von Kupfer. Weitere Versuche mit Eiern ergaben dasselbe Resultat. Das Gelbe von zwei Eiern wurde unter Anwendung eines gläsernen Brenners und eisernen Gestells verkohlt, die Asche mit Wasser ausgelaugt, der Rückstand völlig eingeäschert, sodann die Asche mit reiner Soda vesmischt und in der innern Löthrohrflamme mittelst eines Bunsen'schen Brenners und eines Messinglöthrohrs auf Kohle geschmolzen. Die Masse enthielt Kupferflitter. Bei mehrmaliger Wiederholung desselben Versuches mit der Abänderung, dass auch die zuletzt in Gebrauch kommenden Gegenstände von Glas waren, konnte kein Kupfer aufgefunden werden. Um diesen Einfluss der kupfernen Apparate noch deutlicher zu machen, wurde reine Soda mittelst Messinglöthrohrs und Messingbrenners anhaltend auf Kohle in der innern Flamme geglüht. Beim Zerreiben und Schlämmen wurden Kupferflitter deutlich wahrgenommen. Diese liessen sich indess

nicht nachweisen, als ein gläserner Brenner und ein gläsernes Löthrohr benutzt wurden.

Es folgt hieraus, dass bei Untersuchung auf Spuren von Kupfer in organischen Substanzen kupferhaltige Apparate gänzlich vermieden werden müssen. Da Ulex dies nicht gethan hat, sind seine Versuche völlig unbrauchbar und auf jeden Fall kommt das Kupfer, wie die obigen Versuche beweisen, nicht so allgemein verbreitet im Thierreiche vor, wie Ulex meint.

(Journ. pr. Chem. 96, 460.)

---

**Modification der Liebig'schen Darstellungsweise von Jodwasserstoffsäure und Jodkalium und Gewinnung reiner Phosphorsäure als Nebenproduct.** Von Michael Pettenkofer. Man bringe ½ Unze gewöhnlichen Phosphor in 12 Unzen Wasser von 60—70°, setze von 8 Unzen Jod ungefähr eine Unze unter Umrühren hinzu, giesse dann das jodwasserstoffhaltige Wasser auf das noch übrige Jod, welches in dem Masse als Jodwasserstoff vorhanden ist, gelöst wird. Diese Jodlösung wird nun wieder auf den Phosphor gegossen und nach der Entfärbung dieselbe Operation so lange wiederholt, bis alles Jod gelöst und mit dem Phosphor in Berührung gekommen ist. Die von dem kleinen Rest von amorphem Phosphor abgegossene oder abfiltrirte Flüssigkeit wird über freiem Feuer bis zur Syrupdicke abdestillirt. Das Destillat enthält bis auf einige Grane das ganze Jod als Jodwasserstoffsäure und hat gewöhnlich ein spec. Gewicht von 1,39—1,40. Durch Neutralisiren desselben mit doppelt kohlensaurem Kali (6 Unzen 2 Drachmen), Abdampfen und Krystallisiren erhält man reines Jodkalium. Der zähflüssige Retorteninhalt, aus phosphoriger Säure und wenig Phosphorsäure mit etwas Jodwasserstoff bestehend, wird in einer Porzellanschale mit einigen Tropfen rother Salpetersäure versetzt, um den Jodwasserstoff zu zersetzen. Zu der vom Jod abfiltrirten und durch Erwärmen entfärbten Flüssigkeit wird darauf nach und nach noch so viel verdünnte Salpetersäure (ungefähr 1½ Unzen von 1,2 spec. Gew.) hinzugefügt, bis bei neuem Zusatz von Säure keine rothen Dämpfe mehr entweichen und dann, um etwa überschüssig zugesetzte Salpetersäure zu verjagen, das Ganze bis zur Syrupconsistenz verdunstet. Die so gewonnene Phosphorsäure war frei von Arsen- und Schwefelsäure, obgleich der angewandte Phosphor Spuren von Arsen und Schwefel enthielt. (Ann. Ch. Pharm. 138, 57.)

---

**Ueber die Mohr'sche Kupfertitrirung.** Von Max v. Wolfskron. Beim Titriren einer ammoniakalischen Kupferlösung durch Cyankaliumlösung von bekanntem Gehalt bis zur Farblosigkeit sind die angewandten Ammoniakmengen von grossem Einfluss auf die Genauigkeit des Resultates. Es genügt daher nicht, nur immer ein und dasselbe Quantum Ammoniak anzuwenden, sondern man muss auch den voraussichtlichen Gehalt der Probe in Rechnung ziehen, den man in den meisten Fällen, innerhalb gewisser Grenzen wenigstens, wissen kann. Verdünntere Cyankaliumlösung hat fast in allen Fällen den Vorzug vor der stärkeren. Die Lösung in Salpetersäure giebt fast immer bessere Resultate als die in Königswasser. Nach dem Zusatz von Ammoniak darf man nicht gleich filtriren, sondern muss, namentlich bei Gegenwart von viel Eisen, einige Zeit damit warten. Mit Salpetersäure versetzte Schwefelsäure liefert bezüglich des scharfen Auftretens des Uebergangspunctes ausgezeichnete Resultate.

(Chem. Centralbl. 1866, 255 aus Oster. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen Nr. 20, 1865.)

---

**Eine etwas verkürzte Darstellungsweise des Rhodanammoniums und einiger anderer Rhodanmetalle.** Von Ferdinand Braun. Schwefelsaures Eisenoxyd (bereitet durch Oxydation eines Gemisches von 10 Th.

Eisenvitriol und 4 Th. engl. Schwefelsäure mit Salpetersäure oder durch Auflösen von Eisenoxyd in Schwefelsäure) wird mit so viel Rhodankalium versetzt, dass alles Eisen in Rhodanid übergeführt ist und eine in viel Wasser gegossene Probe durch mehr Rhodankalium nicht röther gefärbt wird. Auf 200 Th. schwefelsaures Eisenoxyd sind 291 Th. Rhodankalium erforderlich. Aus der conc. Lösung schlägt man am besten zuerst das schwefelsaure Kali durch Zusatz von Weingeist nieder, man kann damit aber auch wohl bis zu Ende der ganzen Operation warten. Zur Bereitung des Rhodanammoniums versetzt man die Lösung mit so viel kohlensaurem Ammoniak und zuletzt mit Ammoniak, bis sie farblos geworden ist, filtrirt und verdunstet im Wasserbade. Auf dieselbe Weise lassen sich durch Fällen des Eisens mit Aetznatron, Barythydrat, Strontianhydrat, Kalkhydrat und gebrannter Magnesia die Rhodanverbindungen dieser Metalle erhalten.
(Chem. Centralbl. 1866, 245.)

---

**Ueber eine neue Verbindung von Schwefelquecksilber mit Schwefelkalium.** Von R. Schneider. Nach mehreren Jahren hatten sich dem Brunner'schen Salz ($KS,HgS + 5HO$) (das als leicht schwarzes Schwefelquecksilber abscheidende, nur unter Kalilösung beständige farblose Nadeln aus schwarzem Schwefelquecksilber und Schwefelkalium erhalten war) hell olivengrüne, perlmutterglänzende, rhombische Krystallblättchen unter der Kalilauge beigemengt.

Diese grünen Krystalle wurden durch Schlemmen und schwaches Erwärmen der Kalilauge von dem leichteren und etwas löslicheren Brunner'schen Salz getrennt und zwischen Papier abgepresst. Dies Salz scheidet mit Wasser, Salzsäure, erwärmtem Ammoniak, erhitzten Alkalilaugen schwarzes Schwefelquecksilber ohne Veränderung der Krystallgestalt ab. Chlorgas giebt Chlorschwefel, Chlorkalium und Quecksilberchlorid. Beim Erhitzen im Röhrchen schmilzt die Verbindung vorübergehend zu einer braunen Masse, dann verflüchtigt sich Quecksilber, dann schwarzes Schwefelquecksilber und gelbes Schwefelkalium bleibt zurück. Zur Analyse wurde es mit Chlor zersetzt, dann der Schwefel theils als solcher, theils als Schwefelsäure und das Quecksilber als Schwefelquecksilber abgeschieden und im Filtrat das Kali bestimmt. Es war: $KS.2HgS$. (Pogg. Ann. 127, 488.)

---

**Gehalt an Alkaloiden in den Samen von Strychnos Tienté.** Von J. O. Bernelot Moens Die Samen dieser auf Java wachsenden Strychnosart sind viel strychninhaltiger als die von Strychnos nux vomica. Die getrockneten Samen enthalten 1,469% Strychnin, aber nur Spuren von Brucin. (Naturk. tijdschr. v. Nederl. Indië, 28.)

---

**Ueber das Verhalten von doppelt kohlensaurer Magnesia beim Erhitzen.** Von G. J. Mulder. Verf. fand die Angabe Rose's, dass eine Lösung von doppelt kohlensaurer Magnesia beim Eindampfen und Trocknen auf 120° sich in Magnesia alba umsetze, nicht bestätigt. Er erhielt reine $MgO,CO_2$ als Rückstand. (Scheik. Verh. en Onderz. 4, 1, 8.)

---

**Bericht über die neuesten Fortschritte in der chemischen und physikalischen Technik.** Herausgegeben von dem technischen Vereine zu Carlsruhe 1865 (1. Halbjahr). Chr. Fr. Müller'sche Hofbuchhandlung.

Wir machen auf diesen Jahresbericht aufmerksam, der sich vor dem Chemisch-technischen Repertorium von E. Jacobsen dadurch auszeichnet, dass seine Herausgeber die für jeden Techniker wichtige Aufgabe zu lösen bemüht sind, die physikalische Technik (optische Instrumente und Telegraphie u. s. w.) der nicht gut von ihr zu trennenden chemischen Technik beizufügen. H.

---

# Ueber die Einwirkung des Zinkäthyls auf Schwefelkohlenstoff.

Von A. Graf Grabowski.

(Sitzungsber. d. Acad. z. Wien, 53, [1866].)

In dem kürzlich von Kolbe herausgegebenen Buche: „Das chemische Laboratorium in Marburg"[1]) findet sich eine Bemerkung, dass Frankland durch Behandlung von Schwefelkohlenstoff mit Zinkäthyl eine Reihe kohlenstoffreicher Schwefelverbindungen erhalten hat, welche alle Eigenschaften der Mercaptane besitzen und deren Zusammensetzung durch die Formeln:

$$\left.C_2\left\{\begin{matrix} C_4H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right. \atop \qquad H\right\} S_2 \quad \text{und} \quad \left.C_2\left\{\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ H \end{matrix}\right. \atop \qquad H\right\} S_2$$

auszudrücken seien.

Die Beobachtung von der eigenthümlichen Einwirkung des Zinkäthyls auf Schwefelkohlenstoff hatte inzwischen auch Hlasiwetz schon im Winter 1863 gemacht und der Verf. die Zersetzung weiter untersucht.

25—30 Grm. Zinkäthyl in einer 15 Mm. weiten und 1 Mm. langen mit Eis gekühlten und mit Kohlensäure gefüllten Röhre und das doppelte Volumen vorsichtig zugesetzter Schwefelkohlenstoff erwärmen sich nach und nach sehr stark, weniger bei Aetherzusatz, und unter heftiger Gasentwicklung bildet sich eine braune harzige, zerreibliche Masse von widerlichem Knoblauchgeruch. Um die Umsetzung zu beenden, wird die Röhre auf 50—60° erwärmt, dann zugeschmolzen und im Wasserbade erhitzt.

Die abgekühlte Röhre wird dann vor der Lampe geöffnet. Es tritt ein Gas aus, welches brennbar ist, und ausser etwas Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und athmosphärische Luft, Schwefelkohlenstoffdampf und Elaylgas enthält, welches letztere seine Entstehung vielleicht nur einer Spur Feuchtigkeit verdankt.

Wägt man nach Vertreibung des überschüssigen $CS_2$ die feste Masse, so spricht das Gewicht (in Uebereinstimmung mit einer ziemlich genauen[2]) Analyse) für folgende Umsetzung: $CS_2 + (C_2H_5)_2Zn = C_5H_{10}S_2Zn$. Der Verlust betrug ungefähr 2 Procent.

Diese Zinkverbindung ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether; sie löst sich kaum in Kalilauge und Ammoniak und wird von Säuren unter Schwefelwasserstoffentwicklung zersetzt.

---

1) Braunschweig, Vieweg. 1865.

2) Die Schwefelbestimmung nach Carius (Ann. Chem. 116, 14) gab, um mehrere Procente zu geringe Zahlen.

Bei der trockenen Destillation erhält man ein flüchtiges, im rohen Zustande stark gefärbtes, nach Knoblauch riechendes Oel, während ein durch Kohle geschwärzter Rückstand von Schwefelzink in der Retorte bleibt. Mit Salzsäure erwärmt scheidet sich ein Oel von demselben Geruch aus, welches, so wie das vorige, weiter untersucht wurde, die gelb gefärbten Oele wurden mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalicum getrocknet und rectificirt; es geht erst eine farblose, später eine gelbliche, dann goldgelbe Menge über.

Der unbeständige Siedepunct, der von 80—180° stieg, sowie die Analysen und Dampfdichtebestimmungen verschiedener Fractionen des Destillats zeigten, dass man es hier mit einem Gemenge zu thun hat, dessen Hauptbestandtheil jedoch die Verbindung $C_5H_{10}S$ ist, welche vornehmlich in dem zwischen 130—180° abdestillirenden Theil gefunden wurde.

Die Mengen von niedrigerem Siedepuncte gaben kleinere Gehalte an Kohlenstoff und Wasserstoff und einen höheren Betrag an Schwefel, vielleicht wegen eines Schwefelwasserstoffgehaltes.

*Quecksilberverbindung* $C_5H_{10}S.HgCl_2.HgS$. Sie wurde durch Vermischen warmer alkoholischer Lösungen von Quecksilberchlorid und dem Oel erhalten. Es fiel ein weisser, flockiger Niederschlag, und die davon schnell abfiltrirte Flüssigkeit gab, in einer Schale auf dem Wasserbade erwärmt, eine Ausscheidung silberartiger, schillernder Blättchen von schwachem Lauchgeruch, die mit kaltem Alkohol gewaschen und unter der Luftpumpe getrocknet wurden.

Der amorphe Theil der Verbindung, der abfiltrirt wurde, scheint dieselbe Zusammensetzung zu haben, wie der krystallisirte.

*Silberverbindung* $C_5H_{10}O + Ag_2O + NAgO_3$. Warme alkoholische Lösungen von Silbernitrat und dem Oel geben beim Vermischen einen gelben Niederschlag, dessen Menge von der Concentration der Flüssigkeiten abhängt. Sind diese verdünnt, so ist der grösste Theil der Verbindung in der filtrirten Flüssigkeit, aus der er beim gelinden Verdunsten des Alkohols auf dem Wasserbade als eine flockige, gelbe, unter dem Mikroskop aus feinen Nadeln bestehenden Ausscheidung herausfällt. Die davon getrennten weingeistigen Mutterlaugen schwärzen sich beim weiteren Eindampfen unter Bildung von Schwefelsilber.

Die krystallisirte Verbindung wurde mit kaltem Weingeist gewaschen und im luftverdünnten Raum getrocknet. Ein besonderer Versuch zeigte, dass sie keinen Schwefel enthielt.

Das hier Mitgetheilte weicht von dem, was **Frankland** bisher erhalten hat, darin ab, dass für das Hauptproduct der Einwirkung von Zinkäthyl auf Schwefelkohlenstoff die Formel $C_5H_{10}S = C\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}S$ oder $\overset{''''}{C}\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\S\end{matrix}\right.$ gefunden wurde, während dasselbe nach **Frankland** wäre $CS_2 + 2(C_4H_{10}Zn) = C_5H_{12}S_2Zn_2 + 2(C_2H_4)$.

Die Gleichung würde verlangen, dass ein Molecül Zinkäthyl, unter Abgabe von Aethylen ganz zersetzt würde und die Menge dieses Gases, die austritt, müsste demnach sehr beträchtlich sein. Das ist sie aber, wie ein Versuch zeigte, bei welchem das entwickelte Gas gemessen wurde, nicht. Von 6,3 Grm. mit dem doppelten seines Volums Schwefelkohlenstoff der Reaction unterworfenen Zinkäthyls konnten nur etwa 400 Cc. Gas unter Quecksilber aufgefangen werden, welches kaum zur Hälfte aus Aethylen bestand.

Man erinnert sich, dass Rieth und Beilstein mittelst des Chloroforms und Zinkäthyls zum Amylen gelangt sind (Ann. Ch. Pharm. 124, 245); Chloroform und Schwefelkohlenstoff aber gehören demselben mechanischen Typus an und es wäre daher nicht auffallend, wenn sich der Kohlenstoff der beiden Verbindungen in derselben Weise mit Aethyl verbände und das gleiche Radical $C_5H_{10}$ lieferte, welches das des Amylens und zweiatomig wäre.

Inzwischen macht die Untersuchung Husemanns[1]) über das Aethylensulfür $C_2H_4S$ und das Propylensulfur $C_3H_6S$, welcher zufolge diese beiden Körper krystallisirte Verbindungen sind, es wahrscheinlich, dass auch ein Amylensulfur $C_5H_{10}S$ in seinen physikalischen Eigenschaften sich diesen anschliessen würde, und dass die erhaltene Verbindung nur isomer mit demselben ist.

Auch Zinkmethyl und Schwefelkohlenstoff vereinigen sich in ähnlicher Weise; das Product wurde jedoch in einer, zu einer Untersuchung unzureichenden Menge erhalten.

Sehr energisch ist ferner die Einwirkung des Zinkäthyls auf Senföl. Es bildet sich eine, der mit Schwefelkohlenstoff erhaltenen sehr ähnliche, braune, amorphe Zinkverbindung, die jedoch der Zersetzung und Isolirung des an das Schwefelzink gebundenen organischen Antheils grosse Schwierigkeiten entgegensetzt. Die Analyse derselben führte vorläufig zu keiner annehmbaren Formel.

Es hätte sich nach den vorliegenden Thatsachen vermuthen lassen können, dass die Einwirkung des Zinkäthyls auf das Phenylmercaptan nach dem Schema $C_4H_{10}Zn + \underbrace{C_6H_6S}_{\text{Phenylmercaptan}} = C_{10}H_{16}.ZnS$ verläuft. Könnte sich so die Verbindung $C_{10}H_{16}ZnS$ bilden, so wäre weiter anzunehmen gewesen, dass man aus ihr durch Behandlung mit Säuren den dem Terpentinöl isomeren Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ hätte isoliren können. Allein der Versuch zeigte, dass unter diesen Verhältnissen das Zinkäthyl zersetzt und unter Entwicklung von gasförmigen Producten nur die Zinkverbindung des Phenylmercaptans gebildet wird.

1) Ann. Ch. Pharm. 126, 269; vergl. auch Craft's Abhandl. ebenda. 124, 110.

# Ueber die Anwendung des Barythydrats in der Elementaranalyse.

Von U. Kreusler.

Vor längerer Zeit schon veröffentlichte Mulder (Zeitsch. f. analyt. Ch. 1, 2) ein Verfahren, die bei der Elementaranalyse auftretende Kohlensäure durch Natronkalk absorbiren zu lassen. Auf die Vorzüge eines *trocknen* Absorptionsmittels gegenüber der Kalilauge hat Mulder genügend hingewiesen. Die Anwendung des Natron-Kalkes zieht manche Uebelstände nach sich. Ich habe gefunden, dass er mit grossem Vortheil durch *Barythydrat* ersetzt werden kann. Dazu werden Barythydratkrystalle — durch Mischen einer heissen Chlorbariumlösung mit der entsprechenden Menge Natronlauge von bekanntem Gehalt erhalten — bis zum Festwerden in einer Porzellanschale erhitzt.

Die Anwendung kann ganz in der von Mulder beschriebenen Weise geschehen. Einfacher aber man verfährt folgendermassen. Eine U-förmige Röhre wird mit soviel gekörntem Barythydrat gefüllt, dass beiderseits noch Raum für eine etwa 1 Cm. starke Schicht Chlorcalcium übrig bleibt. Der mit dem Chlorcalciumrohr zu verbindende Schenkel wird mit etwa linsengrossen, der andere mit ganz kleinen aber abgesiebten, staubfreien Stückchen von Barythydrat gefüllt. Zweckmässig trennt man beide Schichten durch einen lockeren Baumwollenpfropf. Es genügt nämlich ersterer Schenkel völlig zur Bindung der Kohlensäure und nur dieser braucht jedesmal frisch gefüllt zu werden. Der andere mit den feineren Stücken soll die vollständige Absorption der letzten Spuren sichern; dieser Inhalt braucht eine ganze Reihe von Analysen hindurch nicht erneuert zu werden. Die Absorption erfolgt mit grosser Energie unter lebhafter Erwärmung; da dabei das Hydratwasser frei wird, müssen beide Schenkel oben mit einer kleinen (durch Baumwolle von dem Baryt zu trennenden) Schicht Chlorcalcium versehen sein.

Mit der Barytröhre wird endlich (durch eine kleine Chlorcalciumröhre davon getrennt) eine kleine Kugelröhre verbunden, die etwas Barytwasser enthält. Dieselbe ist nicht gewogen, sie dient nur zur Controle für die Geschwindigkeit der Verbrennung.

Am Schlusse der Verbrennung wird zu gleicher Zeit, beim Zurücksteigen, die eintretende Luft von ihrem Kohlensäuregehalte befreit. Die Anwendung des Barythydrates gestattet die Verbrennung mit grosser Geschwindigkeit auszuführen. Ich habe zu einer Elementaranalyse nie mehr als 20—30 Minuten gebraucht. Selbst wenn bei Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen die Gasblasen so rasch durch das vorgeschlagene Barytwasser strichen, dass sie nicht gezählt werden konnten, war das Resultat ein befriedigendes. Wie denn auch das Barytwasser nicht im mindesten getrübt war. — Ich lasse einige nach dem obigen Verfahren angestellte Analysen folgen:

Paranitrotoluylsäure-Amid.

| | Berechnet. | Gefunden. |
|---|---|---|
| C | 53,33 | 53,39 |
| H | 4,44 | 4,91 |

Paranitrotoluylsaures Ammonium.

| | Berechnet. | Gefunden. |
|---|---|---|
| C | 48,48 | 48,48 |
| H | 5,06 | 5,29 |

Para-Amidotoluylsäure.

| | Berechnet. | Gefunden. |
|---|---|---|
| C | 63,57 | 63,36 |
| H | 5,96 | 6,40 |

Salpetersaure-Paraamidotoluylsäure.

| | Berechnet. | Gefunden. |
|---|---|---|
| C | 44,86 | 44,60 |
| H | 4,67 | 4,91 |

Bei der Verbrennung *stickstofffreier* Substanzen wird es vielleicht zweckmässig sein, ein Röhrchen mit Schwefelsäure, nach Mulder, einzuschalten.

Das Barythydrat wird durch die Kohlensäure schon im Aeussern so verändert (es wird trübe und feinkörnig), dass man sofort die Grenze wahrnimmt, bis zu der die Einwirkung stattfand. Die angegriffenen Stücke enthalten indessen noch viel freien Baryt. Man wirft deshalb den halben Röhreninhalt nach der Verbrennung in Wasser und gewinnt durch Auskochen wieder Barythydrat. Daneben erhält man reinen kohlensauren Baryt, der entweder zu analytischen Zwecken Verwerthung finden kann, oder man löst ihn in Salzsäure und stellt wieder Barythydrat dar, so dass man ein und dasselbe Material immer wieder zur Elementaranalyse verwenden kann. Auch hierin bietet das Barythydrat demnach selbst dem Natronkalk gegenüber Vortheile dar.

Laboratorium in Göttingen.

---

## Ueber einige Harze (Zersetzungsproducte derselben durch schmelzendes Kali)[1].

Von H. Hlasiwetz und L. Barth.

(Wien. Akad. Ber. 53. 11. Jan. 1866.)

*Asa fötida.* Das durch Auflösen des käuflichen Harzes in Weingeist, Filtriren der Tinctur, Abdestilliren derselben und Fällen des Rückstandes mit Wasser gereinigte, licht rehfarbige, an der Luft rosenroth werdende Harz entwickelt beim Schmelzen mit der dreifachen Kalimenge einen dicken aromatischen Qualm. Als dieser sich zu bilden aufhörte und die schäumende, homogene Masse einsank, wurde die Operation unterbrochen, Wasser hinzugebracht und die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt. Von einer geringen Menge ausgeschiedenen Harzes wurde filtrirt und das braune Filtrat wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug hinterliess beim Abdestilliren einen Rückstand, in dem sich bald Krystalle bildeten.

1) Fortsetzung der Untersuchung, diese Zeitschr. N. F. 1, 364.

Ohne diese zu trennen, wurde alles in warmem Wasser gelöst und die Lösung mit essigsaurem Blei gefällt. Der graue Niederschlag wurde nach dem Auswaschen mit warmem Wasser angerührt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Aus der vom Schwefelblei getrennten, eingeengten Flüssigkeit krystallisirten bald bräunlich gefärbte Nadeln. Wie bei den früheren Untersuchungen der Verf. wurden diese so gereinigt, dass die Lösung derselben mit etwas essigsaurem Blei versetzt wurde, bis eine kleine Menge des Niederschlags bleibend zu werden anfing, welche stark gefärbt, das Verunreinigende einschloss. Davon abfiltrirt und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff wieder entbleit, wurde aus der nunmehr fast farblosen Flüssigkeit nach dem Concentriren der Körper in reiner Form erhalten. Er erwies sich nach allen seinen Eigenschaften und nach seiner Zusammensetzung als Protokatechusäure.

Aus 22 Loth gereinigten Harzes (welches aus einem Pfunde des rohen gewonnen war) wurden 18 Grm. Protokatechusäure erhalten. Eine weitere Quantität derselben ist aber noch in der Flüssigkeit enthalten, die von dem ersten Bleiniederschlage abläuft, denn diese Fällungen sind niemals quantitativ. Diese Flüssigkeit, mit Schwefelwasserstoff entbleit, gab, Alles was auch aus den Mutterlaugen zu gewinnen war eingerechnet, noch 15 Grm. Rohsubstanz.

Die letzten Mutterlaugen wurden nun mit Wasser verdünnt, mit Soda abgesättigt, und hierauf wieder mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether löste eine Substanz, die nach dem Abdestilliren desselben aus dem Rückstande in Krystallen gewonnen werden konnte, und die die Eigenschaften des *Resorcins* besass, derjenigen Verbindung, die die Verf. auch aus dem Galbanum und dem Ammoniak-Gummiharz erhalten hatten. Aus der genannten Menge reinen Harzes waren etwa 12 Grm. Resorcin erhalten worden.

Diese beiden Producte: die Protokatechusäure und das Resorcin sind, von den flüchtigen Fettsäuren, die sich, wie bei allen diesen Oxydationsprocessen der Harze durch schmelzendes Kali bilden, abgesehen, die einzigen, die die Verf. aus der Asa fötida erhalten haben.

Von den Versuchen, um jene näheren Bestandtheile des Harzes zu isoliren, denen die beschriebenen Zersetzungsproducte ihren Ursprung verdanken müssen, hat einer, für die gefundene Protokatechusäure wenigstens, das gewünschte Resultat gegeben.

Die Protokatechusäure entsteht aus einer höher zusammengesetzten, krystallisirten Verbindung von schwachsaurer Natur, welche die Verf. *Ferulasäure* nennen und die man nach einem Verfahren gewinnt, welches so einfach ist, dass damit zugleich bewiesen wird, die Säure bilde einen präformirten Bestandtheil des Ferulaharzes. Fällt man nämlich eine alkoholische Lösung desselben mit einer alkoholischen Bleizuckerlösung, so entsteht ein ziemlich reichlicher lichtgelber Niederschlag der Bleiverbindung dieser Säure. Um denselben von anhängendem Harze möglichst vollkommen zu befreien, wurde er zuerst mit Alkohol gewaschen, dann auf Leinwand gebracht, abgepresst, zerrieben und nochmals mit Alkohol gewaschen, bis die Waschflüssigkeiten

von Wasser kaum mehr getrübt wurden. Die neuerdings abgepresste Masse wurde mit Wasser zu einem Schlamme zerrührt, dieser in einer Schale erhitzt und mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die filtrirte Flüssigkeit gab nun bei angemessener Concentration eine Krystallisation der rohen Säure, die einen etwas vanilleartigen Geruch besass, den sie jedoch beim Umkrystallisiren (zuerst aus Alkohol, zuletzt aus siedendem Wasser) verlor.

Die reine Substanz krystallisirt leicht und schön und bildet farblose, lange, spröde, irisirende, vierseitige Nadeln des rhombischen Systems, deren Flächen ohne Combinationskanten in die Spitze verlaufen. Sie lösen sich leicht in kaltem Alkohol, nicht allzuleicht in Aether, fast gar nicht in kaltem Wasser, völlig aber in siedendem und sehr leicht und mit gelber Farbe in Alkalien. Sie sind ohne Geschmack und reagiren entschieden sauer.

Die wässrige Lösung giebt mit Bleizucker eine reichliche Ausscheidung gelber Flocken und mit Eisenchlorid einen dunkelgelbbraunen Niederschlag. Die alkalische Lösung reducirt eine kalische Kupferoxydlösung nicht. Die ammoniakalische giebt mit Silbersolution eine eigelbe Fällung, die an der Luft schnell grau und braun wird. Concentrirte Schwefelsäure löst die Krystalle mit gelber, beim Erwärmen bräunlich-roth werdender Farbe. Diese Lösung zeigt eine grüne Fluorescenz, die beim Verdünnen mit Wasser sofort verschwindet.

Die Ferulasäure schmilzt bei 153—154° und erstarrt krystallinisch. Mit Kali geschmolzen liefert sie vornehmlich Protokatechusäure neben etwas Oxalsäure, Essigsäure und Kohlensäure, Producte, welche in der mehrfach beschriebenen Weise getrennt und erkannt wurden. Die trockene Destillation giebt unter Zersetzung des grössten Theils der Substanz einen braunen kohligen Rückstand und ein dickflüssiges, nach Phenylalkohol und Guajakol riechendes Oel, in welchem sich beim langen Stehen Krystalle (wahrscheinlich von Brenzkatechin) bilden, die in Alkohol gelöst eine intensiv grüne, auf Zusatz von kohlensaurem Natron roth werdende Eisenreaction geben.

Die Analyse der Ferulasäure und ihrer Salze führte zur Formel $C_{10}H_{10}O_4$.

*Ammoniumsalz* $C_{10}H_9(NH_4)O_4 + H_2O$. Eine Lösung der Säure in Ammoniak ist gelb und giebt beim freiwilligen Verdunsten blätterige, etwas gelbliche Krystalle, die mit kaltem Wasser abgespült und an der Luft getrocknet wurden. Bei 100° entweicht schon ein Theil des Ammoniaks. Die lufttrockene Substanz verliert unter der Luftpumpe ein Molecül Wasser.

*Kaliumsalz* $C_{10}H_8K_2O_4$. Eine concentrirte alkoholische Lösung der Säure giebt mit einer concentrirten alkoholischen Kalilösung sofort eine gelbliche krystallinische Ausscheidung des Kaliumsalzes, so dass die Flüssigkeit zu einem Brei wird. Man kann es ohne Verlust auf einem Filter mit Alkohol auswaschen. Es ist von strohgelber Farbe, in kochendem Alkohol löslich und zerfliesslich in Wasser.

*Silbersalz* $C_{10}H_9AgO_4$. Es bildet, aus dem Ammoniumsalze mit

salpetersaurem Silber dargestellt, einen citronengelben, bald missfarbig werdenden Niederschlag.

Die Ferulasäure scheint zweibasisch oder wenigstens zweiatomig und homolog mit der von Scheuch in Kolbe's Laboratorium aus der Eugensäure dargestellten Eugetinsäure zu sein[1]).

$C_{10}H_{10}O_4$ Ferulasäure.

$C_{11}H_{12}O_4$ Eugetinsäure.

*Gummigutt.* Das Harz des Gummigutts wurde aus der Drogue so, wie das der Asa fötida dargestellt. Der alkoholische Auszug wurde abdestillirt und der Rückstand mit Wasser ausgefällt.

Das chromgelbe Harz wurde in denselben Verhältnissen mit Kali verschmolzen. Hierbei entwickelt sich unter starkem Schäumen ein citronen- oder melissenartig riechender Dampf und löst man, wenn der Schaum einzusinken und kleinblasig zu werden beginnt, die Masse in Wasser auf und überättigt sie mit verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sich nur sehr wenig oder gar kein Harz mehr aus. Die weitere Behandlung mit Aether war dieselbe wie früher. Zu bemerken ist, dass sich viel Essigsäure und wie es scheint auch Buttersäure bildet. Der mit wenig Wasser versetzte, erwärmte, und so von dem Aetherrest befreite Rückstand von der Destillation ist sehr krystallisationsfähig. Die Krystalle bestehen entweder ganz aus *Phloroglucin* oder es sind ihnen noch Krystalle einer zweiten Substanz von der Natur einer Säure beigemengt. Im Ganzen waren vier Producte gebildet: Phloroglucin, eine durch Bleizucker nicht fällbare krystallisirte Säure, eine krystallisirbare und durch Bleizucker fällbare Säure und eine durch Bleizucker fällbare aber nicht krystallisirbare Säure.

Der beste Weg diese Substanzen zu trennen ist: Man löst den Rückstand von der Aetherdestillation in Wasser (hat sich sehr viel Phloroglucin ausgeschieden, so ist es gut dasselbe vorher zu entfernen und für sich zu behandeln), sättigt mit Soda ab und schüttelt wieder mit Aether aus. Dieser löst das Phloroglucin, von welchem aus einem Pfund Harz 6—8 Grm. erhalten wurden. — Die davon befreite Flüssigkeit wird erwärmt um den Aether zu verjagen, dann wieder mit Schwefelsäure übersättigt und neuerdings mit Aether (etwa 5—6 Mal) ausgeschüttelt. Destillirt man den Aether ab, so krystallisirt gleich aus dem Destillationsrest ein Theil der Substanz. Ohne die Krystalle zu trennen, löst man alles in Wasser, verjagt den Aether und fällt die abgekühlte Flüssigkeit mit Bleizucker aus. Der Niederschlag ist weiss, voluminös und setzt sich käsig ab. Er enthält die zwei fällbaren Säuren, die davon ablaufende Flüssigkeit (*a*) die dritte, nicht fällbare. Man zersetzt den Bleiniederschlag mit Schwefelwasserstoff und wäscht das Schwefelblei mit siedendem Wasser aus. Ebenso behandelt man die Flüssigkeit (*a*).

Die ablaufenden Filtrate werden eingedampft. Beide liefern Krystalle. Die aus der Flüssigkeit *a* erhaltenen schliessen indess noch

---

1) Ann. Ch. Pharm. 125. 14.

etwas von der durch Blei fällbaren Säure ein, weil in der durch Fällung frei werdenden Essigsäure sich ein Theil des Bleisalzes löst. Man muss daher mit diesen Krystallen die Bleibehandlung wiederholen und kann den Niederschlag mit dem ersten vereinigen.

*Die Säuren aus dem Bleisalze.* In der bis zum dünnen Syrup abgedampften Lauge bilden sich nach mehrtägigem Stehen, meistens ziemlich reichlich, körnige Krystalle. Man trennt sie von den Mutterlaugen durch Leinwand, spült sie mit kaltem Wasser ab, löst sie in siedendem und behandelt sie mit Thierkohle, bis sie vollständig farblos sind. Die gereinigte Substanz ist sehr krystallisationsfähig und bildet ziemlich dicke, kurze, säulenförmige Krystalle des rhombischen Systems, deren Flächen manchmal sattelförmig gekrümmt erscheinen. Sie sind von stark saurer Reaction und eben solchem Geschmack, verlieren bei 100° fast nichts an Gewicht, vertragen selbst eine Temperatur von 140—150° ohne Wasser abzugeben und müssen desshalb als wasserfrei angesehen werden. Höher erhitzt schmelzen sie (bei etwa 160°) und erstarren dann wieder krystallinisch.

Die Analysen führen zur Formel $C_9H_8O_4$, die auch durch mehrere Salze controlirt ist.

*Ammoniumsalz.* Eine ammoniakalische Lösung der Säure liefert beim Verdunsten farblose blättrige, sehr zerfliessliche Krystalle.

*Calciumsalz* $C_9H_6CaO_4 + 2H_2O$. Beim allmäligen Verdunsten einer mit Chlorcalcium versetzten Lösung des Ammoniumsalzes bilden sich kugelige Aggregate der Calciumverbindung, welche durch Umkrystallisiren gereinigt wurden.

Ein an Metall ärmeres Salz entsteht durch Absättigen der freien Säure mit kohlensaurem Kalk. Es krystallisirt leichter als das vorige und ist im reinen Zustande wahrscheinlich das saure Salz der Säure. Die Analyse wies indessen einen etwas höheren Metallgehalt nach, der auf eine Beimischung des ersteren schliessen liess.

*Baryumsalz* $C_9H_6BaO_4$. Aus der freien Säure entsteht durch Absättigen mit kohlensaurem Baryt dieses Salz, welches beim Eindampfen der Lösung in glänzenden Schüppchen anschiesst.

*Cadmiumsalz* $Cd(C_9H_7O_4)_2 + 5H_2O$. Durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Cadmium erhalten. Warzenförmig vereinigte kurze Prismen. Das Salz wird beim Trocknen gelb und verliert die letzten Antheile seines Krystallwassers ausserordentlich langsam.

*Silbersalz* $C_9H_6Ag_2O_4$. Es erscheint als weisser voluminöser Niederschlag beim Fällen einer Lösung des Ammoniumsalzes durch salpetersaures Silber. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser und verändert sich am Lichte nicht.

Der gefundenen Formel $C_9H_8O_4$ entsprechen ausser der noch etwas fraglichen Insolinsäure noch zwei andere Säuren, welche erst in der letzten Zeit beschrieben worden sind, das ist die Camphrensäure Schwanert's (Ann. Ch. Pharm. 123, 306) und die Uvitinsäure von Fink (ebenda 122, 185), welch' letztere aus der Brenztraubensäure entsteht. Mit der ersteren Säure hat die eben beschriebene

gar nichts verwandtes, einige Aehnlichkeit jedoch mit der zweiten. Die Verf. nennen sie deshalb *Isuvitinsäure.* Ebenso wie neben der Uvitinsäure die amorphe Uvitonsäure entsteht, so findet sich auch neben dieser Säure eine zweite gleichfalls amorphe oder syrupöse Verbindung von saurem Charakter in den Mutterlaugen. Die Isuvitinsäure ist inzwischen nicht so schwer löslich, dass nicht kleine Mengen derselben auch noch darin vorhanden sein müssten, und von diesen sie quantitativ zu trennen ist den Verf. nicht gelungen.

Die näheren Verhältnisse der Isuvitinsäure zu ermitteln, soll den Gegenstand einer besonderen Arbeit bilden. Dass zwischen ihr und der Uvitinsäure eine Beziehung besteht, ist aus einem anderen Grunde nicht unwahrscheinlich. Die Uvitinsäure entsteht aus der Brenztraubensäure und neben der Isuvitinsäure findet sich gleichzeitig Brenzweinsäure. *Die von essigsaurem Blei nicht gefällte Säure ist nämlich Brenzweinsäure.*

Die mit *a* bezeichnete von dem rohen Bleiniederschlage der vorigen Säuren abgelaufene Flüssigkeit giebt mit Schwefelwasserstoff, vom Blei befreit und eingedampft, warzige concentrisch gruppirte Krystalle, die, mit kaltem Wasser abgespült und umkrystallisirt, alle Eigenschaften und die Zusammensetzung der Brenzweinsäure hatten. Ihre Menge ist beträchtlich und meist grösser als die der Isuvitinsäure. Ein Pfund Gummiguttharz lieferte an 40 Grm. Brenzweinsäure.

*Natriumsalz* $C_5H_6Na_2O_4 + 6H_2O$. Eine ansehnliche Quantität der Säure (30 Grm.) wurde mit Soda abgesättigt und die eingeengte Flüssigkeit der Krystallisation überlassen. Nach einigen Tagen war sie zu einem Haufwerk von breiten blättrigen Krystallen erstarrt, die von den Mutterlaugen abgepresst und umkrystallisirt wurden. Leicht verwitterbar verliert das Salz bei 140° vollständig sein Krystallwasser.

*Calciumsalz* $C_5H_6CaO_4 + 2H_2O$. Eine concentrirte Lösung des Natriumsalzes mit Chlorcalcium vermischt, giebt Krystalldrusen des Calciumsalzes, welche unter dem Mikroskope als Bündel kurzer Prismen erscheinen.

*Silbersalz* $C_5H_6Ag_2O_4$. Weisser schleimiger Niederschlag aus den Lösungen des Natriumsalzes und salpetersaurem Silber erzeugt. Es wird am Lichte etwas grau.

---

Das mit so vielen Harzen gleichzeitige Vorkommen des Gummis, wonach man eigentliche Harze und Gummiharze unterscheidet, hat die Verf. veranlasst zu untersuchen, wie sich Gummi (und Zuckerarten) bei der Oxydation durch schmelzendes Kali verhalten und ob nicht ausser den schon gekannten hierbei auftretenden Producten (Essigsäure, niedere Fettsäuren, Oxalsäure) noch einige von denen gebildet werden, welche die Verf. bisher erhalten haben.

Diese Versuche, die bis jetzt nur mit arabischem Gummi und Milchzucker ausgeführt wurden, haben ergeben, dass sich in der That aus der mit Schwefelsäure abgesättigten Kalischmelze durch Aether ein Körper ausziehen lässt, der einige der Reactionen dieser Stoffe,

eine intensiv grüne Färbung durch Eisenoxydsalze, das Braunwerden mit Alkalien an der Luft, die Fällbarkeit durch essigsaures Blei besitzt. Seine Menge war aber gering und krystallisirt wurde er nicht erhalten. Bemerkenswerth ist noch, dass bei diesem Verfahren Gummi und Zucker zu oxydiren, constant eine gewisse Menge *Bernsteinsäure* erhalten wird.

---

## Ueber das Resorcin.

Von G. Malin.

(Wien. Akad. Ber. 53, 11. Jan. 1866.)

Die Krystalle des Resorcins scheinen nach den Messungen von Dr. Schrauf, die indess nur sehr annähernd vorgenommen werden konnten, triklinisch zu sein.

*Schwefelsaures Chinin-Resorcin.* Die Verbindbarkeit mit dem Chinin theilt das Resorcin mit dem Orcin und Phloroglucin. Die Verbindungen sind sämmtlich krystallinisch, und das Orcinchinin erscheint nur dann amorph, wenn die Lösungen, aus denen es dargestellt wird, sehr concentrirt sind. Das in derselben Weise durch Vermischen der Lösungen von Resorcin und schwefelsaurem Chinin (2:5) nach Zugabe einiger Tropfen Schwefelsäure zu der letzteren dargestellte schwefelsaure Chinin-Resorcin war in kleinen Nadeln krystallisirt, die mit kaltem Wasser abgespült und aus heissem umkrystallisirt werden konnten. Die Analyse ergab die Formel: $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{24}N_2O_2\\C_6H_6O_2\end{matrix}\right\}SO_3 + 1\frac{1}{2}\,H_2O$.

*Acetyl-Resorcin.* Chloracetyl wirkt auf Resorcin schon in der Kälte ein und löst es unter einer starken Salzsäure-Entwicklung zu einer öligen Flüssigkeit. Die Materialien befanden sich in einer Röhre, und die Reaction wurde bei 100° zu Ende geführt. Hierauf wurde das Ganze in einer Schale auf dem Wasserbade erhitzt, und da es sich nicht krystallisationsfähig zeigte, durch Destillation gereinigt.

Die mittlere Partie des Destillats wurde analysirt. Sie war ein farb- und geruchloses, in Wasser unlösliches Oel, von brennend bitterem, hintennach süsslichem Geschmack. Die Analysen führten zur Formel des zweifach-acetylirten Resorcins $= C_6\begin{matrix}(C_2H_3O)_2\\H_4\end{matrix}O_2$.

*Benzoyl-Resorcin.* Auch das Benzoylchlorid greift das Resorcin schon in der Kälte an. Beim gelinden Erwärmen löst sich Alles zu einer dicklichen Masse von rother Farbe. Nach dem Verjagen des überschüssigen Chlorids auf dem Wasserbade hinterbleibt ein zäher Rückstand, der in heissem Weingeist gelöst, schnell Krystalle der Verbindung fallen lässt. Wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt erscheinen sie als weisse, glänzende, talkartige Schüppchen, die der Analyse zufolge eine, der vorigen Verbindung entsprechende Constitution haben und $C_6\begin{matrix}(C_7H_5O)_2\\H_4\end{matrix}O_2$ sind.

Aus den Mutterlaugen dieser leicht krystallisirenden Verbindung wurden noch andere, blättchenartige Krystalle erhalten, die leichter löslich waren und Monobenzoyl-Resorcin zu sein schienen. Sie waren, wie auch die vorige Verbindung, unlöslich in Wasser.

*Resorcin und Succinylchlorür.* Das Chlorür der Bernsteinsäure wirkt in der Wärme auf Resorcin gleichfalls energisch ein. Es bildet sich unter Salzsäureentwicklung ein rothbraunes, bis zum Undurchsichtigen gefärbtes dickliches Oel, aus welchem jedoch kein krystallisirtes Product isolirt werden konnte. Alkohol löste das Ganze mit dunkelrothbrauner Farbe, und Wasser fällte diese Lösung harzig. Dieses Harz ist ausgezeichnet durch den höchst intensiven grünen Dichroismus, den es in alkalischer Lösung selbst in kleinster Menge zeigt.

Die Gegenwart von etwas Phosphorchlorür kann die Wirkung des Succinylchlorürs auf das Resorcin ganz aufhalten. Man bekömmt zwar eine Lösung, allein diese ist ungefärbt, und Aether, mit dem man sie schüttelt, entzieht ihr fast die ganze Menge des angewandten Resorcins im unveränderten Zustande.

*Resorcin und Phosphorsuperchlorid.* Beim Zusammenschmelzen äquivalenter Gewichtsmengen von Resorcin und Phosphorsuperchlorid entwickeln sich viele weisse, uncondensirbare Dämpfe, es destillirt etwas Phosphoroxychlorid ab, und es hinterbleibt eine braune, aufgeblähte, halbverkohlte Masse.

*Resorcin-Ammoniak.* Ganz in derselben Weise, wie nach de Luynes aus einer ätherischen mit Ammoniak behandelten Lösung des Orcins eine krystallisirte Ammoniakverbindung erhalten wird, bildet sich eine solche auch aus dem Resorcin in wasserfreiem Aether trockenes Ammoniakgas, so trübt sich zuert die Flüssigkeit, weiterhin scheiden sich ölige Tropfen aus, und bald darauf erstarren diese, und es bildet sich eine reichliche Krystallisation der Verbindung $Є_6 H_6 Θ_2, NH_3$, die farblos ist.

Das Resorcin-Ammoniak ist, an die Luft gebracht, sehr der Zersetzung unterworfen. Die Krystalle zerfliessen und färben sich grün, später indigblau. Hierbei bildet sich ein dem Orcin analoges Product, welches, wenn man eine solche Lösung der Krystalle mit etwas überschüssigem Ammoniak und einer Sodalösung mehrere Tage lang an einem warmen Orte in einem nur lose verschlossenen Kolben stehen lässt, durch Fällung mit Salzsäure in Form dunkler, rothbrauner Flocken, die getrocknet einen metallischen Glanz besitzen, erhalten werden kann. Säuren und Alkalien gegenüber zeigte es die Farbenerscheinungen des Lackmus-Farbstoffs.

*Resorcin und Schwefelsäure.* Eine mit Orcin noch nicht dargestellte Verbindung des Resorcins mit Schwefelsäure entsteht sehr leicht, wenn man Resorcin etwa im vierfachen seines Gewichts englischer Schwefelsäure in einer Schale durch Erwärmen löst. Beim Abkühlen erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei zerfliesslicher Krystalle, die von dem Ueberschuss der Schwefelsäure nicht anders befreit werden konnten, als indem man das Ganze auf ein sorgfältig gereinigtes

und abgeriebenes Backsteinstück brachte, und unter der Luftpumpe die Säure einsaugen liess. Die Verbindung reagirt und schmeckt sehr sauer, ist äusserst hygroskopisch und wird in sehr grosser Verdünnung noch von Eisenchlorid blutroth gefärbt. Basen zersetzen sie schnell, und Salze waren aus diesem Grunde nicht rein zu erhalten. Bei der Analyse wurden Zahlen erhalten, die annähernd für die Formel $C_6H_6O_2 + 4 H_2SO_4$ passten.

*Resorcin und Salpetersäure.* Resorcin unter einer Glocke den Dämpfen starker Salpetersäure ausgesetzt, zergeht allmälig zu einer dunkelrothbraunen harzigen Masse. Diese ist in Wasser theilweise mit derselben Farbe löslich, dessgleichen in Alkohol und Aether. Ammoniakdämpfe färben eine auf einer Porzellanschale durch Verdampfen der ätherischen Lösung erzeugte dünne Schichte der Substanz violettbraun. In Krystallen war der Körper nicht zu erhalten.

Erfolglos blieben die Versuche, durch trockene Destillation mit Kalk, durch Schmelzen mit Kali, durch Natriumamalgam, durch unterchlorige Säure und durch Jodwasserstoff Zersetzungsproducte aus dem Resorcin zu erhalten, die zur Beurtheilung seiner Constitution Anhaltspuncte hätten geben können.

Diese Versuche bestätigen die von Hlasiwetz und Barth ausgesprochene Ansicht, dass das Resorcin mit dem Orcin homolog sei.

De Luynes und G. Esperandieu beschäftigen sich gegenwärtig nach einer Mittheilung in den Comptes rendus (s. diese Zeitschr. N. F. 1, 702) mit der Untersuchung der Pyrogallussäure, und sie führen an, dass dieselbe mit Ammoniak, Chinin und Chloracetyl Producte giebt, ähnlich denen des Orcins. Bezüglich der letzteren bemerkt der Verf., dass die Acetyl- und Benzoylpyrogallussäure schon im Jahre 1858 im Innsbrucker Laboratorium von Nachbaur dargestellt und analysirt worden sind (Ann. Ch. Pharm. 107, 244).

---

## Methode und Apparat zur Bestimmung der Dampfdichte.

Von A. Graf Grabowski.

(Mit 1 Tafel.)

(Sitzungsber. d. Akd. z. Wien, 50, 1866.)

Die Gay-Lussac'sche Methode der Dampfdichtebestimmung für höhere Temperaturen anwendbar zu machen, ist von Natanson[1]) versucht worden, allein die vorgeschlagene Modification hat wohl wegen einiger Unbequemlichkeiten in der Ausführung des Versuches wenig

1) Ann. Ch. Pharm. 98, 301.

Eingang gefunden. Ich glaube, dass der von mir construirte Apparat als zweckentsprechender anerkannt werden dürfte, da derselbe nicht nur die Dampfdichtebestimmungen für alle Temperaturen bis zum Siedepuncte des Quecksilbers auszuführen gestattet, sondern auch das ganze Verfahren vereinfacht und von vielen Fehlerquellen entweder gänzlich befreit oder doch dieselben innerhalb enger Grenzen hält. Da das specifische Gewicht der Dämpfe ihr Gewichtsverhältniss zur Luft bei gleichem Volumen ausdrückt, so dürfte dasselbe am einfachsten und genauesten dadurch erhalten werden, dass ein Volumen des zu untersuchenden Dampfes *unmittelbar* unter möglichst gleichen Verhältnissen der Temperatur und des Druckes mit einem Volumen Luft verglichen wird. Kennt man das Gewicht $P$ eines Volums Luft $V$ und ebenso ein Gewicht $P'$ eines Körpers, dessen Dampf unter denselben Verhältnissen das Volum $V'$ einnimmt, so wird das specifische Gewicht $S = \frac{P'.V}{P.V'}$ sein. Stehen sie dabei nicht unter demselben Drucke, nämlich $V$ unter dem Drucke $H$ und $V'$ unter dem Drucke $H'$, so wird $S = \frac{P'.V.H}{P.V'.H'}$ sein.

Die zu beschreibende Einrichtung erlaubt nun auf eine einfache Weise bei jeder Untersuchung des specifischen Gewichtes diese Werthe für niedere und höhere Wärmegrade festzustellen.

Zwei Röhren (Fig. 4 Vorder- und Fig. 5 Seitenansicht), deren jede auf der innern Seite eine Volums-, auf der äussern eine Längstheilung nach Millimetern besitzt, werden von einem Halter getragen, in dem aus Eisenblech gefertigten Ofen (Fig. 1) durch Gas, welches aus einem auf einem Stiel verschiebbaren Brenner (Fig. 10) strömt, erhitzt. (Er hat die Einrichtung gewöhnlicher Bunsen'scher Brenner, die auf einem halbringförmigen Rohr $V$ aufgesetzt sind. Je zwei der oben etwas umgebogenen Kamine sind zusammengekoppelt. Der Ofen ist ein Luftbad (Fig. 3), dessen doppelte Wände (*a*) mit Asche (*o*) ausgefüllt sind. Die vordere Beobachtungsspalte ist mit einem Glasstreifen verschlossen; in der hinteren kann der Brenner auf und ab bewegt werden, wie Fig. 3 zeigt. Die innere Wand *b* des Ofens, innerhalb deren sich die Röhren befinden, ist, um das Ablesen zu erleichtern, mit Kalk ausgeweisst. Der Boden des Ofens (Fig. 2) hat einige Ausschnitte *c*, *c*, *c*, *c* für den Luftwechsel. Das Ganze ruht auf einem festen eisernen Dreifusse *e*. Was die Grössenverhältnisse anbetrifft, so zeigen Fig. 1—5, 10 und 11 den Ofen, die Röhren und den Brenner in 1/5 der natürlichen Grösse; der Ofen hat eine Höhe von 50 Cm. bei 18 Cm. für den äussern Durchschnitt und 7 Cm. für den des Luftbades *b*. Die Röhren *f* und *g* sind *ganz gleich weit*, im Durchmesser von etwa 1,8 Cm., bei einer Länge von 50 Cm. für *f* und 49 Cm. für *g* zu nehmen. Fig. 6—9 stellen in natürlicher Grösse im Profil und Grundrisse den seiner Bestimmung entsprechend geformten Eisenblock *i*, die beiden Spangen *l*, *l* und den diese drei Stücke verbindenden 75 Cm. langen viereckigen Eisenstock *k* dar.

Die längere, für die Luft bestimmte Röhre *f* wird auf gewöhnliche Weise mit Quecksilber gefüllt und in die Schale *s*, in die man zuvor etwa 6 Cm. hoch Quecksilber gegossen hat, aufgestellt. Möglichst luftfrei wird nun die kürzere, für die Substanz bestimmte Röhre *g* bis auf etwa 1 Cm. mit Quecksilber gefüllt, das den gewogenen Stoff enthaltende Glaskügelchen[1]) hineingelegt und ein fester, durchbohrter Kork *h* darauf gesteckt. Derselbe ist so gewählt, dass durch den herausstehenden Theil desselben die Länge der beiden Röhren ausgeglichen wird. Beim Hineindrücken des Korks wird das Substanzkügelchen in das Quecksilber luftfrei getaucht und steigt beim Aufstellen der Röhre in deren oberen Theil[2]). Sie wird nun in die Schale gesetzt und mit Quecksilber abgesperrt. Jetzt wird der Eisenstab *k*, an dem man die beiden Doppelspangen *l*, *l* möglicht hoch geschoben, mit der unteren Spitze in ein in der Mitte der Schale *s* sich befindendes Grübchen eingesetzt, die beiden Röhren auf dem Block *i* in die für sie bestimmten Vertiefungen *m*, *m* gebracht, die beiden Spangen auf sie geschoben und die eine ziemlich unten, die andere oben mit dem Schräubchen an den Stab befestigt, wodurch die Röhren einen sichern Stand erhalten. An dem obern Spangenschräubchen hängt man ein möglichst kurzes Thermometer, wenn man nicht weit über 300° C. zu erhitzen gedenkt, an, und ungefähr wissen will, bei welcher Temperatur die Dampdichtebestimmungen gemacht worden[3]). Sonst leistet die Luftröhre zugleich den Dienst eines Luftthermometers. Nachdem der Dreifuss *e* so gestellt worden, dass die Schale *s* sammt den die Röhren tragenden Gestell in dessen Mitte zu stehen kommt, wird der Ofen darüber geschoben, so dass der Eisenstab *k* mit seiner Spitze

---

1) Bei den angegebenen Verhältnissen der Röhren sind je nach der Flüchtigkeit des zu untersuchenden Stoffs und je nach der Wärme, bis zu der man gehen will, 30 bis 100 Milligrm. zu nehmen. Die Glaskügelchen selbst werden zweckmässig an beiden Enden mit Röhrchen versehen geblasen; letztere vor der Spirituslampe dicht neben dem Kügelchen zu Haarröhrchen ausgezogen, gewogen, mit der Flüssigkeit mittelst Hinaufsaugens gefüllt und vor der Gaslampe die Haarröhrchen kurz abgeschmolzen. Die abgeschmolzenen Röhrchen, aus denen zuvor die verbliebene Menge verjagt, sammt dem gefüllten Kügelchen zurückgewogen.

2) Diese Röhre, bei der es darauf ankommt sie ganz luftfrei mit Quecksilber zu füllen, so wie es hier angegeben ist, vor dem Umkehren in das Sperrquecksilber mit einem durchbohrten Korke, statt wie gewöhnlich mit dem Finger zu verschliessen, ist ein Kunstgriff, durch den man den beabsichtigten Zweck am leichtesten erreicht.

3) Will man die Temperatur genauer bestimmen, so steckt man in jede Röhre ein kurzes, von 100° C anfangendes, von 5° zu 5° getheiltes, dem Volum nach bekanntes Thermometer, das mittelst einer Spange, an der eine Feder genietet ist, in dem oberen Theile der Röhre festgehalten wird. Indem der Verf. in jede Röhre mehrere Thermometer in verschiedenen Höhen so befestigt hatte, konnte er sich überzeugen, dass in gleichen Höhen eine ganz gleiche Temperatur in den Röhren (die man, um sie gleichmässig zu erhitzen, während des Versuches mittels des Stiels ihres Halters öfters dreht) erzielt wird; während in verschiedenen Höhen merkliche Differenzen sich beobachten liessen.

durch die dazu bestimmte Oeffnung *u* heraustritt und ersterer auf dem Dreifuss *e* zu ruhen kommt. Die Schale *s* wird nun sammt den Röhren, wenn es nothwendig ist, mittelst untergelegter Brettchen um so viel höher gestellt, als das obere Knie des Eisenstabes *k* es erlaubt; zugleich werden durch Verschieben der Schale die Röhren in eine vollständig senkrechte Lage gebracht. Der Gasbrenner, der zuvor in den Ofen so gestellt worden, dass sein Stiel aus der hinteren Spalte hervorragt (Fig. 3), wird auf seinen Halter gesetzt und so hoch festgeschraubt, dass seine Flamme etwa 5 Cm. unterhalb der Röhren den Ofen bespült. Um letzteren vor der Abkühlung mehr zu schützen, wird eine durchlöcherte Blechplatte heraufgelegt, so wie auch der Schieber *d*, so viel der Stiel des Brenners es erlaubt, heruntergelassen. Man stellt sich jetzt vor die Beobachtungsspalte und dreht mit der Hand ab und zu den die Röhren tragenden Eisenstab, damit sie gleichmässig erhitzt werden. Um leicht mit der Hand hineinlangen zu können, muss ein Zwischenraum von etwa 6 Cm. zwischen dem Oberrand der Schale und dem Ring des Dreifusses gelassen werden.

Bald sieht man das Glaskügelchen platzen und die Dämpfe des zu untersuchenden Stoffs die Quecksilbersäule herunterdrücken. In dem Masse, als man mit dem Gasbrenner tiefer rückt, wobei jedoch die Flamme stets unter dem Niveau des Quecksilbers das Luftbad *b* bespülen muss, nehmen die Dämpfe ein grösseres Volum ein. Hat die Substanz bereits vollständig die Dampfform angenommen, so fängt man an die Luft in die für sie bestimmte Röhre *f* hineinzulassen, was ganz leicht mittelst des Fig. 12 in der Hälfte der natürlichen Grösse dargestellten kleinen Apparates ausführbar ist. *r* ist ein etwa 1,5 Cm. weites und 4 Cm. langes Cautschuckrohr, das an beiden Enden mit gut schliessenden Korken versehen ist, in die ihrerseits von der einen Seite ein enges, in eine umgebogene Spitze ausgezogenes Glasröhrchen *p*, von der andern ein eben solches, kürzeres, gerades *q*, auf das ein Cautschuckröhrchen *t* genau passt, stecken. Fährt man mit der Glasröhre *p* von unten in die Luftröhre und drückt mit der einen Hand das Cautschuckrohr *r* zusammen, während man mit der andern das Cautschuckrohr *t* fest zusammenpresst, so wird die in der Röhre *r* enthaltene Luft in die Luftröhre übergeführt. Hört der Druck auf die beiden Cautschuckröhren auf, so tritt äussere Luft in sie hinein, die man wieder in die Luftröhre hineinpresst, was man so lange wiederholt, bis das Luftvolum möglichst gleich dem Dampfvolum ist. Dieses ist leicht zu erzielen, da man es in seiner Gewalt hat nicht über ein Zehntel Cc. Luft auf einmal hineinzulassen [1]).

Mann kann nun anfangen, die Volumverhältnisse der Substanzdämpfe und der Luft zu notiren. Da man möglichst gleichzeitig beide

---

1) Will man getrockneter Luft sich bedienen, so verbindet man die Cautschuckröhre *t* mit einem Gasometer, der dieselbe enthält. Zweckmässig würde auch der Hlasiwetz'sche Apparat zum Ueberführen bestimmter Gasvolumina (Ann. d. Ch. 97, 241) gebraucht werden können.

Volumina zu bestimmen hat, so muss man diese Röhren so stellen, dass die Volumscalen neben einander zu stehen kommen; sowie vor jeder Ablesung die Röhren nebst ihrem Gestell einige Male herumgedreht werden müssen, um die Gleichmässigkeit der Temperatur in beiden zu sichern.

Nach jeder Volumsnotirung wird auch die Höhe der Quecksilbersäule, unter deren Druck sie stehen, bestimmt, indem an der Millimeterscala die Höhe der Säule über dem Niveau in der Schale abgelesen und vermerkt wird. Ferner wird der Barometerstand verzeichnet. Man besitzt nun alle zur Bestimmung des specifischen Gewichtes nothwendigen Werthe, ausser dem des Gewichtes der verwendeten Luft, welches man erst, nachdem dieselbe die Umgebungstemperatur angenommen, berechnet. Um die Abkühlung zu beschleunigen, wird der Ofen abgenommen; die Röhren werden mittelst einer Klemme in ihrer senkrechten Lage erhalten. Hat die zum Versuch verwendete Luft und das absperrende Quecksilber die Umgebungstemperatur angenommen, so wird das Volum der Luft, die Höhe der Quecksilbersäule über dem Niveau in der Schale und der Barometerstand aufgeschrieben und die Dampfdichte in folgender Weise berechnet[1]. Wir hatten: $S = \frac{P'.V.H}{P.V'.H'}$. Von diesen sechs Grössen werden $P'$, $V$ und $V'$ unmittelbar bestimmt. Um $P$ (Gewicht der verwendeten Luft) zu finden, lässt man die abgesperrte Luft, wie oben angegeben, die Umgebungstemperatur annehmen, bestimmt ihre Temperatur und den Druck, unter dem sie steht (letzteres, indem man die auf 0° reducirte Quecksilbersäule, über der sie steht, von dem auf 0° reducirten herrschenden Barometerstande abzieht) und berechnet das Gewicht eines Cc. Luft unter diesen Verhältnissen[2]; multiplicirt man diesen Ausdruck mit der gemessenen Anzahl Cc., so erhält man $P$.

---

1) Nach dem Erkalten der Substanzröhre kann man sehen, ob das Quecksilber ganz luftleer war und den durch die Luftblase entstehenden Fehler, der nur, wenn sehr wenig Stoff zum Versuch genommen worden, von Belang sein dürfte, verbessern, indem man das Volum der Luftblase bei der beobachteten Temperatur vom Dampfvolum abzieht. Hat die Substanz eine höhere Temperatur ohne Zersetzung nicht ertragen, so könnten die Zersetzungsproducte, falls sie sich beim Sinken der Temperatur nicht wieder vereinigt hätten, nach dem Erkalten gemessen und untersucht werden. Nähme man Röhren von über 760 Mm. Länge, so würde man, wie Wanklyn jüngst vorgeschlagen (Centralblatt 1865, 918), Dampfdichtebestimmungen bei sehr vermindertem Drucke auszuführen im Stande sein.

2) 1 Cc. Luft $= \frac{1 \cdot 293187\ (B_0 - H_0)}{760\ .\ (1 + 0 \cdot 003665\ .\ t)}$ Milligrm. Die folgende Tabelle enthält für die Temperaturen von 10 bis 25° C. den Werth $\frac{1 \cdot 293187}{760\ .\ (1 + 0 \cdot 003665\ .\ t)}$ wodurch die Rechnung wesentlich vereinfacht wird, indem der der Temperatur entsprechende Werth aus der Tabelle mit $B_0 - H_0$ zu multipliciren ist, um das Gewicht eines Cc. Luft unter diesen Verhältnissen der Temperatur und des Druckes, unter denen er gemessen, zu erhalten.

Die Grössen $H$ und $H'$ endlich erhält man durch Abziehen der Quecksilbersäulen $h$ und $h'$, unter deren Druck die Luft und die untersuchte Substanz bei jeder Notirung gestanden und die man unmittelbar an der Millimeterscala einer jeden Röhre abgelesen, von dem herrschenden Barometerstande.

Da es nun auf das Verhältniss $\frac{h}{h'}$ ankommt, so müsste, wenn der Unterschied zwischen den beiden Säulen gross wäre, eine Correctur wegen des Temperaturunterschiedes des Quecksilbers, jedoch nicht für die ganzen Säulen, sondern nur für den Theil $h-h'$ (wenn $h>h'$) angebracht werden. Da man es aber fast vollständig in seiner Gewalt hat, $h$ und $h'$ während des Versuchs sehr nahe gleichzustellen, und, wenn der Höhenunterschied der beiden Quecksilbersäulen 10 Mm. beträgt, bei der Berechnung der Dampfdichte die Vernachlässigung der Correctur für den Temperaturunterschied dieser Säule auch bei höheren Temperaturen wegen der Kleinheit des Ausdehnungscoëfficienten des Quecksilbers einen Fehler von nur etwa $^1/_{1000}$ im Schlussresultate ausmacht, so dürfte derselbe wohl unberücksichtigt gelassen werden.

Man hat also nur die unmittelbar abgelesenen Quecksilbersäulen $h$ und $h'$ vom corrigirten oder nicht corrigirten herrschenden Barometerstande $(B)$ abzuziehen und erhält: $B-h=H$ und $B-h'=H'$.

Hat man die Quecksilbersäulen $h$ und $h'$ *ganz gleich* hergestellt, so ist auch $H=H'$ und, in sofern die beiden Röhren gleich weit sind, auch $V=V'$ mithin $\frac{V.H}{V'.H'}=1$; folglich, da $S=\frac{P'.V.H}{P.V'.H'}$ ist, in diesem Falle $S=\frac{P'}{P}$ und es muss diese Dampfdichtebestimmung *ganz genau* ausfallen. Gelingt es auch nicht immer, das die vollkommene Genauigkeit bedingende Verhältniss herzustellen, so hat man es jedenfalls in seiner Gewalt, den Fehler in sehr engen Grenzen zu halten [1]).

---

| t° | Coëfficient. | t° | Coëfficient. | t° | Coëfficient. | t° | Coëfficient. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 10 | 0·001641 | 14 | 0·001619 | 18 | 0·001596 | 22 | 0·001575 |
| 11 | 0·001636 | 15 | 0·001613 | 19 | 0·001591 | 23 | 0·001569 |
| 12 | 0·001630 | 16 | 0·001607 | 20 | 0·001585 | 24 | 0·001564 |
| 13 | 0·001624 | 17 | 0·001602 | 21 | 0·001580 | 25 | 0·001559 |

1) Art der Aufzeichnung der Beobachtungen.

| T° | Luftröhre. | | | Röhre mit dem zu unters. Stoff. | | | $\frac{V.H}{V'.H'} \times \frac{P'}{P} = S$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $V$ | $h$ | $\frac{H}{B-h}$ | $V'$ | $h'$ | $\frac{B'}{B-h'}$ | |

Selbstverständlich kann diese Methode nur für die Dampfdichtebestimmungen solcher Stoffe gebraucht werden, die durch Quecksilber nicht zersetzt werden.

Die Dumas'sche Methode, die für diese Stoffe ausschliesslich dienen muss, dürfte von mehreren Correcturen und den damit verbundenen umständlichen Berechnungen dadurch befreit werden können, dass man die mit trockener Luft gefüllte Kugel im Oelbade auf eine bestimmte Temperatur erhitzt, zuschmilzt, nach der Erkaltung wiegt und dasselbe mit der mit Dampf gefüllten Kugel thut.

Kennt man den Rauminhalt der Kugel und daraus sein luftleeres Gewicht ($G_0$) und zieht dieses von dem Gewichte der mit Luft gefüllten Kugel ($G$) und von dem der mit Dampf gefüllten ($G'$) ab, so erhält man, in der Voraussetzung, dass der Barometerstand sich während des Versuches nicht wesentlich verändert hat, das spec. Gewicht des untersuchten Stoffs aus der einfachen Gleichung: $S = \frac{G'-G_0}{G-G_0}$.

---

## Ueber isomere Chlortoluole.

Von F. Beilstein.

Ich theile hier weitere Untersuchungen über gechlorte Toluole mit, die gemeinschaftlich mit Herrn Dr. P. Geitner angestellt wurden. — Was die von Herrn Prof. Limpricht beobachtete Indifferenz des *Chlortoluols* $\text{€}_6H_4Cl(\text{€}H_3)$ gegen KCy,$Na_2S$,NaHS u. s. w. anbetrifft, so haben wir dieses bereits früher beobachtet und auch schon in unserer ersten Mittheilung über diesen Körper (d. Zeitschr. N. F. 2, 17) angeführt.

Die an derselben Stelle ausgesprochenen Ansichten über isomere *Dichlor-Toluole* haben sich inzwischen vollständig bestätigt. — Behandelt man Toluol, bei Gegenwart von Jod, mit Chlor, so erhält man *Dichlor-Toluol* $\text{€}_6H_3Cl_2(\text{€}H_3)$, eine bei 196° siedende Flüssigkeit, welche *beide Chloratome* fest gebunden enthält. Mit Chromsäure oxydirt, geht es in *Dichlordracylsäure* $\text{€}_7H_4Cl_2\Theta_2$ über:

$$\text{€}_6H_3Cl_2(\text{€}H_3) + \Theta_3 = \text{€}_6H_3Cl_2(\text{€}\Theta.H\Theta) + H_2\Theta.$$

*Gechlortes Chlorbenzyl* $\text{€}_6H_4Cl(\text{€}H_2Cl)$ entsteht, wenn in Chlorbenzyl, bei Gegenwart von Jod, Chlor eingeleitet wird. Wahrscheinlich entsteht es auch wenn Chlor bei Siedehitze auf Chlortoluol einwirkt. Vielleicht sind aber die auf diese zwei Weisen gebildeten Producte nur isomer. Eins könnte der Reihe der Chlorbenzoesäure, das andere der Reihe der Chlordracylsäure entsprechen. — Die genauere Beschreibung dieser Körper, sowie der höheren isomeren Substitutionsproducte des Toluols werden wir in einer nächsten Abhandlung liefern.

*Chlortoluol* liefert beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure flüssiges *Nitro-Chlortoluol* $C_6H_3(NO_2)Cl(CH_3)$. — Behandelt man Chlorbenzyl in gleicher Weise, so ehält man eine weiche Masse, aus welcher sich Krystalle von *Nitro-Benzylchlorid* $C_6H_4(NO_2)(CH_2Cl)$ abscheiden. Nebenbei entsteht sehr viel eines noch nicht genauer untersuchten Oeles. Das *Nitro-Benzylchlorid* bildet, aus Alkohol krystallisirt, sehr schöne Blättchen. Mit Chromsäure oxydirt, geht es in *Nitrodracylsäure* über. Obgleich Chlorbenzyl direct in Benzoësäure u. s. w. umgewandelt werden kann, so entsteht beim Nitriren desselben doch kein Derivat der Nitrobenzoesäure-Reihe. Die Untersalpetersäure steht daher in diesem Körper an derselben Stelle, wie im Nitrotoluol. Das Chlor des Chlorbenzyls übt keinen Einfluss auf die Stellung der Gruppe $NO_2$ im Toluol aus. — Neben Nitro-Benzylchlorid wird, wie bemerkt, ein *Oel* erhalten, welches in Alkohol viel weniger löslich ist, als ersteres. Es wurde noch nicht vollkommen rein erhalten. Mit Chromsäure liefert es ebenfalls wesentlich Nitrodracylsäuse.

---

## Ueber eine neue Bildungsweise des Azobenzols.

Von Dr. Carl Glaser.

(Belgische Academie. Sitzung v. 3. Febr.)

Durch Einwirkung von Reductionsmitteln auf Nitrobenzol entstehen bekanntlich folgende Verbindungen:

| | | |
|---|---|---|
| $C_6H_5NO_2$ | = | Nitrobenzol. |
| $C_{12}H_{10}N_2O$ | = | Azoxybenzol. |
| $C_{12}H_{10}N_2$ | = | Azobenzol. |
| $C_{12}H_{12}N_2$ | = | Hydrazobenzol und Benzidin. |
| $C_6H_7N$ | = | Anilin. |

Die Constitution der durch Zusammenlagerung zweier Molecule Nitrobenzol entstandenen Körper ist bis jetzt ohne befriedigende Erklärung geblieben[1]). Kekulé hat indess, seinen schon veröffentlichten Ansichten über die Constitution der aromatischen Verbindungen folgend, diese noch offne Frage beantwortet. Da seine Anschauungsweise das Verhalten dieser merkwürdigen Körper ebenso einfach erklärt, als sie den Zusammenhang mit den Endgliedern obiger Reihe klar erkennen lässt, so erlaube ich mir seine Ansichten, soweit es zum Verständniss meiner Arbeit nöthig ist, kurz wiederzugeben.

Kekulé nimmt in dem Azobenzol die *zweiwerthige* Gruppe $N_2$ an, in der sich je zwei Affinitäten des dreiatomigen Stickstoffs sättigen. Im Hydrazobenzol und im Azoxybenzol wird dieses Doppelatom *vierwerthig*, indem die beiden Stickstoffatome gewissermassen auseinander-

1) Siehe übrigens Zeitschr. f. Ch. u. Pharm. 1863, 678.

rücken und sich nur noch durch je eine Verwandschaft binden. Die Gruppe zerfällt endlich im Anilin in zwei einfache, indem die zwei Affinitäten, welche die Atome aneinanderlötheten, durch zwei Atome Wasserstoff in Anspruch genommen werden. Die nachfolgenden graphischen Formeln sollen diesen Grundgedanken verdeutlichen.

$—C_6H_5$ $C_6H_5—$ (Azobenzol $C_{12}H_{10}N_2$)

$—C_6H_5$ $C_6H_5—$ (Hydrazobenzol $C_{12}H_{12}N_2$)

$—C_6H_5$ $C_6H_5—$ (Anilin $2\ C_6H_7N$)

Nach diesen Ansichten über die Azoverbindungen, die von der Bildung dieser Substanzen bei Reduction der Nitrokörper in einfacher Weise Rechenschaft geben, schien es mir wahrscheinlich, dass man dieselben auch durch Oxydation der entsprechenden Amidoverbindungen erhalten würde. Ich habe in der That durch Oxydation des Anilins *Azobenzol, Azoxybenzol* und *Hydrazobenzol* erhalten.

Es ist mir nicht gelungen unter den Producten der Oxydation des Anilins in saurer Lösung diese Azoverbindungen nachzuweisen; dagegen scheinen sich dieselben immer durch Oxydation in alkalischer Lösung zu bilden. Am besten eignet sich hierzu das übermangansaure Kali, das nach einer ältern Angabe das Anilin zu Ammoniak und Oxalsäure oxydiren soll. Ausser diesen Producten einer tiefer eingreifenden Zersetzung bildet sich indessen auch Azobenzol und seine Verwandte. Um letztere zu erhalten, operirt man am besten in sehr verdünnten Lösungen. Die Chamäleonlösung wird schon in der Kälte durch die Anilinlösung zersetzt, indem sich Manganoxyd abscheidet, welches den grössten Theil der gebildeten Azoverbindungen mit niederreisst. Man filtrirt nun und zieht entweder den lufttrockenen Niederschlag mit Weingeist aus oder destillirt die Azoverbindungen im Wasserdampfstrom ab. Durch Umkrystallisiren der rohen Masse aus Aetheralkohol erhält man rothe, rhombische Krystalle, die durch *Schmelzpunct, Analyse* und Ueberführung in Hydrazobenzol und schwefelsaures Benzidin, als *Azobenzol* erkannt wurden.

Aus den Mutterlaugen des Azobenzols erhält man oft lange Nadeln, die dem *Azoxybenzol* gleichen und schon durch die Wärme der Hand schmelzen (der Schmelzpunct des Azoxybenzols liegt bei 36°). Bei einer Darstellung wurden auch weisse quadratische Blättchen vom eigenthümlichen Geruch des Hydrazobenzols beobachtet, die sich beim Erhitzen wie dieses unter Gelbfärben — Bildung von Azobenzol — zersetzten.

Wenn man von den gleichzeitig entstehenden Nebenproducten absieht, so würde die Bildung des Azobenzols bei Oxydation des Amidobenzols durch folgende Gleichung ausgedrückt werden können.

$$2\,C_6H_5.NH_2 + O_2 = C_{12}H_{10}N_2 + 2\,H_2O.$$

Die beschriebene Reaction scheint mir einiges Interesse darzubieten, indem sie gestattet, durch Oxydation denselben Körper darzustellen, den man bis jetzt nur durch Reduction des Nitrobenzols erhalten konnte. Dieselbe Reaction würde vielleicht erlauben, die den gewöhnlichen Alkoholen entsprechenden amidirten Basen, in dem Azobenzol analoge Verbindungen überzuführen; vielleicht ist sie sogar auf eine Mischung von Anilin mit Ammoniak anwendbar und sie würde dann intermediäre Verbindungen geben, wie es folgende Formeln anzeigen:

$$2\,C_2H_5.NH_2 + O_2 = (C_2H_5)_2N_2 + 2\,H_2O.$$
$$C_6.H_5.NH_2 + NH_3 + O_2 = (C_6H_5).H.N_2 + 2\,H_2O.$$
$$C_6.H_5.NH_2 + C_2H_5.NH_2 + O_2 = (C_6H_5)(C_2H_5)N_2 + 2\,H_2O.$$

---

Es möge mir schliesslich erlaubt sein eine neue Bildungsweise des *Benzidins* zu erwähnen. Diese dem Hydrazobenzol isomere Base entsteht durch Einwirkung starker Säuren aus letzterer, in Folge einer molecularen Umwandlung; Fittig, sowie Griess haben durch ihre schönen Untersuchungen nachgewiesen, dass sie zum Diphenyl in demselben Verhältnisse steht, wie das Anilin zum Benzol. Die atomistische Constitution der eben erwähnten Substanzen *Diphenyl* und *Benzidin* wird von Kekulé in folgender Weise interpretirt.

Das Diphenyl entsteht durch Aneinanderlagerung zweier Molecüle Benzol, die durch Abgabe von Wasserstoff sich mit den dadurch disponibel gewordenen Kohlenstoffaffinitäten zusammenlöthen; die von diesem Kohlenwasserstoff abgeleitete Diamidoverbindung ist das *Benzidin.* Die Entstehung derselben aus Hydrazobenzol erklärt sich sehr einfach; die zwei Benzolreste finden sich in dem letzteren Körper durch den Stickstoff zugehörige Verwandtschaften gebunden; dieser Stickstoff sucht aber unter dem Einflusse von Säuren den Ammoniaktypus zur Geltung zu bringen, die beiden Stickstoffatome trennen sich daher unter Wasserstoffaufnahme aus den Benzolkernen, und die Gruppen werden nun durch die Kohlenstoffaffinitäten zusammengehalten.

Es schien mir danach warscheinlich, dass man das Benzidin auf demselben Wege würde erhalten können, den Fittig zur Darstellung des Diphenyls benutzt hat, nämlich durch Einwirkung von Natrium auf Bromanilin.

Ein vorläufiger Versuch scheint diese Annahme zu bestätigen. Durch Einwirkung von Natrium auf eine ätherische Lösung von Bromanilin erhielt ich Bromnatrium, und nach dem Verdünnen der Lösung mit viel Alkohol und Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure einen krystallinischen Niederschlag, der alle Eigenschaften des *schwefelsauren Benzidins* besass.

Gent am 10. Mai 1866.

# Ueber das Dibenzyl und einen mit demselben isomerischen Kohlenwasserstoff.

Von Rudolph Fittig.

Michaelson und Lippmann erhielten vor Kurzem (s. diese Zeitschr. N. F. 1, 373) bei der Einwirkung von Natrium auf das Bittermandelölbromid einen Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{14}$, der alle Eigenschaften des Dibenzyls besass, den sie aber trotzdem nur für isomerisch damit hielten und *Isobenzyl* nannten, weil er sich gegen Brom scheinbar anders als das Dibenzyl verhielt. Die Theorie macht die Verschiedenheit dieser beiden Kohlenwasserstoffe sehr unwahrscheinlich. Das Bittermandelölbromid $C_6H_5(CHBr_2)$ ist dem Chlorbenzyl $C_6H_5(CH_2Cl)$ analog constituirt und wenn demselben, wie es bei den Versuchen von M. und L. der Fall war, ein Atom Brom ganz entzogen und das andere durch Wasserstoff ersetzt wird, so muss der Theorie nach derselbe Kohlenwasserstoff wie aus dem Chlorbenzyl entstehen. M. und L. erhielten aber bei der Einwirkung von Brom auf die ätherische Lösung ihrer Verbindung ein Additionsproduct $C_{14}H_{14}Br_2$, während Stelling und ich nur Substitutionsproducte erhielten (s. diese Zeitschr. N. F. 1, 150), allein wir liessen Brom auf Dibenzyl unter Wasser einwirken und hierin konnte möglicher Weise der Grund des verschiedenen Resultates liegen. Ich wiederholte deshalb den Versuch mit reinem Dibenzyl in der Weise von M. und L. und erhielt dabei neben dem früher beschriebenen flüssigen Monobromdibenzyl Krystalle, die alle Eigenschaften der Verbindung von M. und L. besassen und die sich beim Kochen mit alkoholischem Kali unter Verlust von Bromwasserstoff in flüssiges Monobromdibenzyl verwandelten, ein Beweiss, dass sie wirklich, wie M. und L. annehmen, ein Additionsproduct und kein mit dem Dibromdibenzyl isomeres Substitutionsproduct waren. Das sogenannte Isobenzyl ist demnach nur gewöhnliches Dibenzyl. — Eine der Bromverbindung von M. und L. analog constituirte Verbindung $C_{14}H_{13}Br,Br_2$ erhielten Stelling und ich in kleiner Menge als Nebenproduct bei der Darstellung des Mono- und Dibromdibenzols. Sie ist in siedendem Alkohol noch schwieriger löslich, als das Dibromdibenzyl und krystallisirt in kleinen farblosen, leichten Blättchen, die sich bei 170°, ohne zu schmelzen, unter Schwärzung zersetzen. — Bei mehrtägiger Einwirkung von Brom auf das unter Wasser befindliche Dibromdibenzyl wurde *sechsfach gebromtes Dibenzyl* $C_{14}H_8Br_6$ erhalten, eine in harten, wohl ausgebildeten, völlig farblosen Prismen krystallisirende Verbindung, die in Alkohol fast unlöslich ist, sich aus Benzol aber umkrystallisiren lässt. Sie schmilzt bei ungefähr 190° ohne Zersetzung.

Schon früher habe ich erwähnt, dass das Monobromtoluol sich zur Darstellung des Dibenzols durchaus nicht eigne und dass wahrscheinlich bei der Zersetzung desselben mit Natrium ein mit dem Di-

benzyl nur isomerischer flüssiger Kohlenwasserstoff entstehe. Die Ursache der Verschiedenheit in der Reaction schien mir in einer verschiedenen Constitution des Monobromtoluols $C_6H_4Br(CH_3)$ und des Chlorbenzyls $C_6H_5(CH_2Cl)$ zu liegen. Ich habe in der letzten Zeit die Einwirkung von Natrium auf das Monobromtoluol etwas genauer untersucht und dabei in der That einen Kohlenwasserstoff erhalten, der allerdings die Zusammensetzung des Dibenzyls aber vollständig andere Eigenschaften besitzt und den ich zum Unterschiede vom Dibenzyl „*Ditolyl*" nennen will. Die Darstellung des Ditolyls geschah auf dieselbe Weise, wie die des Dibenzyls. Von einer geringen Menge gleichzeitig gebildeten Dibenzyls wurde es getrennt durch fractionirte Destillation und längeres Stehen der höher siedenden Fractionen, wobei das Dibenzyl fast vollständig herauskrystallisirte. Das Ditolyl ist eine völlig farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit, unlöslich in Wasser und etwas leichter als dieses (spec. Gew. = 0,9945 bei 10,5°), sehr leicht löslich in heissem Alkohol, weniger in kaltem. Aus der heiss gesättigten alkoholischen Lösung scheidet es sich beim Erkalten in Oeltropfen ab. Sein Siedepunct liegt bei 272—273°, also 12—13° niedriger als der des isomeren Dibenzyls, welches nach Cannizzaro und Rossi's Angabe und nach meinen eigenen Versuchen bei 285° siedet. Mit rauchender Salpetersäure in der Kälte behandelt, giebt das Ditolyl eine flüssige Nitroverbindung. Die Verschiedenheit in der Constitution des Ditolyls und des Dibenzyls zeigen die Formeln:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_3\\Br\end{matrix}\right. ,\qquad C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_2Cl\\H\end{matrix}\right. ,$$

Bromtoluol Chlorbenzyl

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_3\\C_6H_4(CH_3)\end{matrix}\right. ,\qquad C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_2(C_6H_5,CH_2)\\H\end{matrix}\right.$$

Ditolyl Dibenzyl

---

## Ueber ein neues Mineral von Borneo, „Laurit".

Von F. Wöhler.

(Gesellsch. d. Wissensch. Göttingen 1866, 156.)

Dies Mineral ist in nicht unansehnlicher Menge dem feinkörnigen gediegenen Platin von Borneo beigemengt (vergl. Analyse desselben Böcking Ann. Ch. Pharm. 96, 243). Das Mineral wurde früher nicht beobachtet oder für Chrom- oder Titaneisen gehalten. Dasselbe bildet kleine harte, spröde, dunkel eisenschwarze, stark glänzende, dem Eisenglanz ähnliche Körner mit Flächen des regulären Octaëders. Ihr spec. Gew. ist ungefähr 6. Beim Erhitzen verknistert der Laurit

so heftig wie Bleiglanz. Es ist nicht schmelzbar vor dem Löthrohr, riecht aber dabei stark nach schwefliger Säure und dann nach Osmiumsäure. Königswasser und glühendes saures schwefelsaures Kali greifen es nicht an. Im Silbertiegel mit Kalihydrat und Salpeter geschmolzen, löst es sich mit grünlicher Farbe auf. Nach dem Erkalten ist die Masse braun und wird von Wasser mit prächtig orangegelber Farbe aufgelöst (Ruthenlösung). Die Lösung riecht nach Osmiumsäure, und Salpetersäure bildet darin, unter Vermehrung des Osmiumsäuregeruchs, einen reichlichen schwarzen Niederschlag. In einem Strom von Wasserstoff geglüht, bildet sich Schwefelwasserstoff aber kein Wasser. Ausser diesen 3 Grundstoffen konnten keine anderen in erheblicher Menge in dem Mineral aufgefunden werden. Zur Analyse wurden sorgfältig ausgesuchte Körner unter Wasser fein zerrieben und geschlemmt. Dann in Wasserstoff geglüht und der Gewichtsverlust bestimmt. Dann der Rückstand vollständig mit Königswasser ausgezogen und wieder der Verlust bestimmt. Der grösste Theil des Rutheniums blieb zurück, der gelöste Theil wurde, nachdem die meiste Säure vertrieben und die Lösung mit Ammoniak versetzt und eingedampft worden war, durch Glühen mit kohlensaurem Ammoniak abgeschieden. Beide Mengen erwiesen sich als Ruthenium dadurch, dass sie von einem schmelzenden Gemenge von Kalihydrat und Salpeter aufgelöst wurden, dass sich die braune Masse nachher mit der bezeichnenden orangegelben Farbe in Wasser löste und dass Salpetersäure aus dieser Lösung schwarzes Ruthensesquioxydul fällte. Das Osmium musste aus dem Verlust bestimmt werden. Ein grosser Theil hatte sich verflüchtigt, eine nicht unbeträchtliche Menge desselben blieb nach dem Behandeln mit Königswasser ungelöst in der Lösung, wie der starke Geruch nach Osmiumsäure zeigte, als die durch Schmelzen mit Kali erhaltene Masse in Wasser gelöst und mit Salpetersäure gesättigt wurde. Es kann keinem Zweifel unterliegen, dass in dem Mineral beide Metalle an Schwefel gebunden enthalten sind, dass aber die Hauptmasse des Minerals von *Ruthen-Sesquisulfuret* $Ru_2S_3$ ausgemacht wird, denn mit keiner andern Schwefelungsstufe sind die Zahlen der Analyse in Uebereinstimmung zu bringen. Wie erwähnt worden ist der Gehalt an Ruthenium, weil es noch Osmium enthielt, zu hoch, also der an Osmium zu niedrig gefunden. Wahrscheinlich ist es, dass das Osmium auch als Sesquisulfuret im Mineral ist, vielleicht als isomorph mit Ruthen-Sesquisulfuret mit diesem zusammenkrystalisirt. Mit Berücksichtigung dieses Umstandes erscheint die Formel $12(Ru_2S_3) + OsS_4$ am wahrscheinlichsten. Dies Mineral ist dadurch wichtig, dass es die einzige bekannte natürlich vorkommende Schwefelverbindung der Palinmetalle ist.

Da das Ruthenium für sich in Königswasser ganz unlöslich ist, so musste es auffallen, dass sich aus dem mit Wasserstoffgas behandelten, also entschwefelten Mineral, über 9 % dieses Metalls auflösten. Dies hat offenbar darin seinen Grund, dass bei der Trennung des Schwefels von den beiden Metallen das Osmium mit einer gewissen

Rutheniummenge zu einer Verbindung zusammentrat, welche die Eigenschaft hat, von Königswasser aufgelöst zu werden. Nimmt man an, diese Verbindung sei $Ru_4Os$, so müssten von 100 Th. Laurit, wenn er 5 % Os enthält, 10,5 Ru aufgelöst werden. Die Analyse ergab 9,22 %.

---

## Einige Reactionen des Oxychlorürs der Schwefelsäure.

Von Dr. F. Baumstark.

Das Oxychlorür der Schwefelsäure $SHCl\Theta_3$, aus rauchender Schwefelsäure und Phosphorchlorid dargestellt, wirkt auf die meisten organischen Verbindungen mit grosser Heftigkeit ein.

Mit *absolutem Alkohol* bildet es *Schwefelsäure-Aethyläther* und *Aethylschwefelsäure*, mit *Aether* entsteht nur der *Schwefelsäure-Aethyläther*.

Mit *Essigsäure* bildet sich, wenn man nach erfolgter Mischung noch auf 140° erhitzt, ein Gemenge von *glycolschwefliger Säure* $\mathrm{C}_2H_4S\Theta_5$ und *Disulfometholsäure* $\mathrm{C}H_4S_2\Theta_6$; mit *Buttersäure* wurde *Disulfopropiolsäure* $\mathrm{C}_3H_8S_2\Theta_6$ erhalten.

Mit *Essigsäureanhydrid* entsteht eine strahligkrystallisirende, zerfliessliche, zweibasische Säure $\mathrm{C}_2H_6S\Theta_7$, die gut krystallisirende Salze liefert.

Greifswald, 15. Mai 1866.

---

## Ueber Schwefelverbindungen des Toluols und über Toluylen.

Von Dr. C. Märker.

Auf Benzylsulfhydrat und Metabenzylsulfhydrat wirkt Brom mit Heftigkeit ein unter Bildung von Bromwasserstoff und Benzylbisulfür oder Metabenzylbisulfür.

Aus Benzylsulfür entsteht bei Behandlung mit Brom Bromschwefel und Benzylbromür.

Benzylbisulfür wird erst über 100° von Brom zersetzt. Mit Wasser und Brom im zugeschmolzenen Rohr auf 130° erhitzt bilden sich — ausser einem nicht untersuchten Harz — Benzoësäure, Bromwasserstoff und Schwefel.

Natrium löst sich in Benzylsulfhydrat unter lebhafter Wasserstoffentwickelung, das Product liefert mit Jodäthyl Aethyl-Benzylsulfür

$\left.\begin{matrix}C_7H_7\\C_2H_5\end{matrix}\right\}S$, eine bei 214—216° siedende Flüssigkeit von penetrantem Mercaptangeruch.

Die Quecksilberverbindung des Benzylsulfhydrats liefert beim Erhitzen mit Jodäthyl auf 130° eine gelbe Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt das Product in grossen schönen Blättern, die noch nicht untersucht sind.

Das Toluylen oder Stilben in ätherischer Lösung mit Brom vermischt giebt das Bromtoluylen $C_7H_5Br$, das in feinen seideglänzenden Nadeln krystallisirt und erst in sehr hoher Temperatur schmilzt.

Salpetersäure wirkt sehr energisch auf Toluylen ein, die Producte sind weich, schwierig krystallisirbar und nur das eine lieferte der Formel $C_7H_5(NO_2)$ nahe liegende Zahlen. Auch die mit Schwefelammonium oder Zinn und Salzsäure daraus gewonnenen Reductionsproducte zeichnen sich durch leichte Zersetzbarkeit aus, nur ein einziges Mal wurde die Verbindung $C_7H_5(NH_2)$ in weissen Nadeln krystallisirt erhalten.

Greifswald, 18. Mai 1866.

---

## Vorläufige Notiz über Phtalsäure-Aldehyd.

Von H. Kolbe und G. Wischin.

Vor einiger Zeit (im 4. Hefte dieser Zeitschrift N. F., 118) hat der Eine von uns die Existenz einer bis jetzt noch unbekannten Classe chemischer Verbindungen, nämlich der Aldehyde und Alkohole der mehrbasischen Säuren vorausgesagt. Wir haben seitdem zahlreiche Versuche angestellt, um einige Glieder jener Körperclasse aufzufinden; wir glauben, dass es uns jetzt gelungen ist, das Aldehyd der Phtalsäure darzustellen.

Phtalsäurechlorid, ein mit Wasser langsam sich zersetzendes öliges Liquidum, verwandelt sich bei Behandlung mit Zink und Salzsäure in eine braungelbe schmierige Masse, welche nach Verdünnung mit viel Wasser sich mit Aether leicht ausziehen lässt. Wird der nach Verdunsten der ätherischen Lösung bleibende Rückstand zur Entfernung beigemischter Phtalsäure mit wenig wässrigem kohlensaurem Ammoniak geschüttelt, das ungelöst Bleibende nach mehrmaligem Schütteln mit Wasser wiederum in Aether gelöst, und die mit Thierkohle behandelte klar filtrirte ätherische Lösung verdunstet, so hinterbleibt eine Verbindung, deren Zusammensetzung genau mit der des *Phtalsäure-Aldehyds*: $C_{16}H_6O_4 = \begin{matrix}(C_{12}H_4)''\\H_2\end{matrix}\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]$ übereinstimmt, als weisse, krystallisirte, leicht schmelzende Substanz von schwach aromatischem Geruch. Dieselbe schmilzt bei 65° C., ist in Alkohol und

Aether leicht, in kaltem Wasser sehr wenig löslich. Kochendes Wasser löst sie reichlicher. Beim langsamen Erkalten krystallisirt sie daraus in kleinen rhombischen Tafeln. — Durch vorsichtiges Erhitzen kleiner Mengen lässt sie sich, wie es scheint, unverändert sublimiren. Beim Erhitzen grosser Mengen erleidet sie partielle Zersetzung unter Bräunung.

Wird die warme wässrige Lösung mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natron vermischt, so gesteht die Flüssigkeit nach einiger Zeit zu einer aus langen zarten seideglänzenden Krystallnadeln bestehenden Masse, wahrscheinlich schwefligsaures Phtalsäure-Aldehyd-Natron.

Eine Mischung von chromsaurem Kali und Schwefelsäure wirkt sehr langsam oxydirend darauf ein. Ob die Verbindung beim Schmelzen mit Kalihydrat zu Phtalsäure oxydirt wird, haben wir wegen nicht ausreichenden Materials bis jetzt noch nicht untersucht.

Eine ähnliche Umwandlung wie das Phtalsäurechlorid erfährt die Phtalsäure durch Behandlung mit Natriumamalgam in schwach saurer Lösung. Neben Phtalsäure-Aldehyd wird hierbei noch ein zweiter Körper gebildet, von dem wir vermuthen, dass er der Alkohol der Phtalsäure ist.

Wir setzen diese Untersuchung fort, und hoffen, dass es uns gelingt, auch das Aldehyd und den Alkohol der Bernsteinsäure sowie anderer mehrbasischer Säuren darzustellen.

---

**Noch ein Wort zur Geschichte der Säuren $CnH_{2}nO_{3}$ und $CnH_{2}n-_{2}O_{2}$.** Von Prof. A. Butlerow. Die Bemerkungen, mit welchen Prof. Frankland und Duppa meine zwei Notizen über die Bildung der Säuren $CnH_{2}nO_{3}$ und $CnH_{2}n-_{2}O_{2}$ beantworten (d. Zeischr. N. F. 2, 120), veranlassen mich, diesen Gegenstand noch einmal kurz zu berühren. — Da F. und D. bei der Beschreibung der Versuche, welche sie zur Annahme der von mir gegebenen Gleichung für die Entstehung des Diäthoxalsäure-Aethers geführt haben, meine Abhandlung citirten, so konnte ich kaum glauben, dass diese Gleichung ihnen unbekannt geblieben sei. Ich dachte aber erwarten zu dürfen, dass man, indem man eine von einem Andern angedeutete Erklärung eines Vorgangs annimmt, auch nicht unerwähnt lasse, von wem diese Erklärung zuerst ausgesprochen worden ist. Ausserdem denke ich, die thatsächlichen Gründe, welche mich veranlasst haben, die ursprüngliche Gleichung von Frankland umzuändern, seien fast ebenso plausibel als die, welche später F. und D. bewogen haben, meine Gleichung anzunehmen. — F. und D. haben namentlich, ebenso wenig wie ich, das directe zinkhaltige Product der Einwirkung von Zinkäthyl auf Oxalsäureäther analysirt, und zogen ihren Schluss aus der Fähigkeit von Zinkmonoäthyl ($C_2H_5Zn$) den Wasserstoff des Wasserrestes im Leucinsäureäther zu ersetzen. Das entsprechende Verhalten des Zinkmethyls gegen den Wasserstoff des Wasserrestes in den Alkoholen leitete mich bei der Aufstellung meiner Gleichung. Obgleich das Princip der chemischen Structur mir dabei als Wegweiser diente, so bin ich doch keinesfalls auf einem *rein speculativen* Wege, wie F. und D. es anzunehmen scheinen, zu meiner Ueberzeugung gelangt, und zweifle nicht weniger als diese Chemiker daran, dass das Experimentiren in der Chemie durch unfehlbare Theorien überflüssig gemacht werden kann.

Ich bin weit davon entfernt, die von mir aufgestellten Formeln der isomeren Acrylsäuren als der Wirklichkeit durchaus entsprechend zu betrachten, es scheint mir aber doch verfrüht zu sein, dieselben für „jedenfalls unwahrscheinlich" zu erklären. Die meisten Chemiker werden wohl zugeben, dass Acrylsäure als eine Verbindung von $(C_2H_3)'$ mit $\left(\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\Big\} O\right)'$ anzusehen ist; unter den Verbindungen der erstern dieser zwei Gruppen sind aber wohl Isomeriefälle (Chlorvinyl und Chloraceten) bekannt.

Weiter muss ich bedauern, dass ein Druckfehler F. und D. irre geführt hat. Ich wollte nie behaupten, dass Methylcrotonsäure aus Aethoxalsäure entstehe: in meinem Originale stand „Aeth*meth*oxalsäure. Aus den von mir angeführten Bildungsgleichungen der Säure $C_5H_8O_2$ und aus dem Umstande, dass ich in meiner Notiz nirgends von Aethoxalsäure, sondern immer von *Di*äthoxalsäure spreche, war übrigens dieser Druckfehler leicht zu erkennen.

Kasan, den $^1/_{13}$. März 1866.

---

**Ueber die krystallisirte Chromsäure.** Von C. Rammelsberg. Die auf bekannte Art dargestellte krystallisirte Chromsäure gilt allgemein als das Anhydrid, wiewohl keine Analyse vorliegt. Blos Schrötter (Pogg. Ann. 59, 616) hat die nach Fritzsche dargestellte sehr unreine Säure untersucht. Dagegen behaupteten Pelouze und Frémy (Traité de Chimie géneral 2. Edit. 2, 553), dass die in orangefarbigen Oblongoctaëdern krystallisirte Säure Wasser enthalte, welches sie erst bei der Hitze verliere, bei welcher sie in Chromoxyd und Sauerstoff zerfällt. Nach Naquet (Principes de Chimie 263) ist das Anhydrid der Säure ganz unbekannt, und die Krystalle stellen $H_2CrO_4(Cr = 52)$ dar. Letzteres ist jedenfalls ungegründet, denn der Verf. fand nach einer Chromoxydbestimmung nach Reduction mit Ammoniumsulfhydrat und nach Fällung der krystallisirten Chromsäure und der ihr anhängenden Schwefelsäure mit essigsaurem Blei: $CrO_3 = 96{,}2 + H_2SO_4 = 4{,}8 = 101{,}0$.

Die gewöhnliche Chromsäure ist mithin das Anhydrid $CrO_3$.

(Pogg. Ann. 127, 492.)

---

**Zersetzung des Jodbleis durch Licht.** Von Werner Schmid. Auf Prof. Schönbeins Veranlassung hat der Verf. die Empfindlichkeit eines mit Jodblei und Stärkekleister bestrichenen Papiers gegen das Sonnenlicht untersucht. Es ergab sich: 1. dass das trockne Jodblei niemals vom Licht zersetzt wird; 2. dass das stets feucht gehaltene sich zersetzt; 3. dass Luftzutritt nothwendig ist, da mit Stärkekleister oder alkoholischer Guajaklösung versetztes Jodblei bei vollkommenem Luftabschluss ganz unverändert bleibt, wogegen beim Oeffnen des Gefässes sogleich Bläuung eintritt; 4. dass das reine feuchte Jodblei erst nach Monaten in bemerkenswerther Menge zersetzt wird; 5. dass die Verbindung dabei Jod verliert, heller wird und Bleihyperoxyd und kohlensaures Salz gebildet werden; 6. dass alle Jod aufnehmenden Stoffe das Jodblei für das Licht empfindlich machen, wie Stärke (vgl. d. Zeitschr. N. F. 1, 638); 7. dass Gemenge mit solchen empfindlich machenden Stoffen im zerstreuten Licht unverändert bleiben, dass Stärkegemenge sich im Sonnenlicht augenblicklich, alsdann, der Belichtungszeit ziemlich gleichlaufend, dunkler stahlblau färben. — Das Chlorblei wird vom Licht in keiner Weise verändert; bei Versuchen ist zu bedenken, dass PbCl und KJ sich umsetzen, so dass die Chloreinwirkung auf die Stärke nur möglich ist, wenn Chlor als Gas auf Jodkaliumstärke trifft.

(Pogg. Ann. 127, 493.)

---

**Neues Verfahren zur Aufschliessung der Knochen für landwirthschaftliche Zwecke.** Von Prof. Ilienkoff und Alex. Engelhardt. 2000 Pfund Knochen werden in Gruben schichtenweise mit einem Gemisch

von 600 Pfund vorher gelöschtem Aetzkalk und 4000 Pfund Holzasche bedeckt, die Masse mit 3600 Pfund Wasser versetzt, sich selbst überlassen und von Zeit zu Zeit noch kleine Quantitäten Wasser hinzugesetzt, um die Masse feucht zu erhalten. Sind die Knochen so weit zerzetzt, dass sie beim Reiben zwischen den Fingern wie eine schmierige weiche Masse sich zertheilen lassen, so werden weitere 2000 Pfund Knochen damit schichtenweise bedeckt und das Ganze wieder einige Zeit sich selbst überlassen. Ist auch diese zweite Portion Knochen zersetzt, so lässt man die Masse abtrocknen, um ihr eine pulverige Beschaffenheit zu geben, setzt 4000 Pfund trocknes Torfpulver oder trockne vegetabilische Erde zu und schaufelt mehrmals um. In diesem Zustande kann das Gemisch direct auf die Felder gebracht werden. Der so bereitete Dünger enthält circa 12 Proc. $3CaO,PO_5$, 2 Proc. alkalischer Salze und 6 Proc. stickstoffhaltiger Substanz.

(Ann. Ch. Pharm. 138, 119.)

---

**Ueue Vorkommnisse von Cäsium und Rubidium in der Natur.** Von Dr. Hugo Laspeyres. Bei der Fortsetzung seiner früheren Versuche (s. diese Zeitschr. N. F. 1, 533) hat der Verf. jetzt auch in den Eruptivgesteinen der Pfalz, die bisher Melaphyr und Mandelstein genannt wurden und die sich entweder als Gabbro oder als ein Mischgestein von Gabbro und quarzführendem Porphyr erwiesen, Cäsium und Rubidium gefunden und zwar ungefähr in demselben relativen Mengenverhältnisse, wie im Gabbro von Norheim. Die absolute Menge scheint um so kleiner zu sein, je saurer das Silicat ist. Nach den Untersuchungen des quarzführenden rothen Porphyrs um Kreuznach zu schliessen, enthalten die sauren Silicatgesteine der Pfalz keine Spur von Cäsium und Rubidium; die Kreuznacher Sool- und Thermalquellen können demnach nicht, wie bisher vielfach angenommen wurde, aus dem Porphyr ihren Ursprung nehmen. — Kein Gang- und Drusenmineral in den Melaphyren enthält Cäsium und Rubidium, wenigstens nicht mehr, als Spuren. — In der Asche von Rieslingrebholz, das auf dem Gabbro von Norheim gewachsen war, fand der Verf. annähernd 0,03 Proc. Chlorrubidium, aber keine Spur von Cäsium. Hieraus und aus den Beobachtungen Anderer scheint zu folgen, dass das Cäsium nicht von der Vegetation aufgenommen wird, selbst wenn es ihr eben so bequem, wie die anderen Alkalien geboten wird. (Ann Ch. Pharm. 138, 126.)

---

**Ueber das Auffinden von Strychnin im thierischen Körper.** Von A. Cloetta. Die Flüssigkeiten (Blut, Gewebauszüge, Harn) wurden, insofern sie noch Eiweiss enthielten, durch Erhitzen von denselben befreit, dann durch Bleiessig gefällt; aus dem Filtrat das Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt und dann das Filtrat zur Trockne eingedampft. Der mit Ammoniak übersättigte Rückstand wurde 24 Stunden stehen gelassen, hierauf mit dem doppelten Volumen Chloroform in einem Glascylinder mit ausgezogenem Ende wiederholt und stark geschüttelt. Die vollständig abgesetzte Chloroformschicht liess man durch das ausgezogene Ende des Glascylinders abfliessen, überliess die Chloroformlösung der Verdunstung, prüfte den Rückstand auf bitteren Geschmack (dadurch konnte noch 1 Gran Strychnin, in 17 Liter Wasser gelöst, erkannt werden), löste denselben in 2 Cc. mit reiner Salpetersäure angesäuerten Wassers, filtrirte und brachte zum Filtrat, das auf einem Urglase gesammelt wurde, 2 Tropfen reiner Lösung doppelt chromsauren Kalis. Bei Gegenwart von Strychnin setzten sich nach mehreren Tagen mit blossem Auge, oder mikroskopisch erkennbare würfelförmige Krystalle von chromsaurem Strychnin ab, die auf Zusatz von Schwefelsäure sogleich die intensiv violette Farbenveränderung zeigten. — Statt Chloroform wurde auch versuchsweise Fuselöl angewendet, es zeigte sich aber, dass Chloroform das beste Lösungsmittel für Strychnin ist. — Durch einen Controllversuch wurde ermittelt, dass in 650 Cc. Harn noch $^1/_{20}$ Gran Strychnin mit Sicherheit erkannt werden konnte, $^1/_{40}$ Gran dagegen nicht mehr.

Nach obigem Verfahren konnte bei Kranken, die täglich bis zu 1/6 Gran Strychnin einnahmen, in 1000 Cc. Harn auch nicht einmal spurenweise Strychnin nachgewiesen werden. — Bei Versuchen mit Pferden wurde weder in der Lymphe, noch im Herzblut, noch in der Leber Strychnin aufgefunden. — Das Strychnin widersteht sehr lange der Fäulniss. Menschenmagen wurden mit je 1 Gran salpetersauren Strychnins versetzt und in einem verschlossenen Topfe in die Erde eingegraben. Noch nach 11½ Monaten konnte Strychnin nachgewiesen werden. (Virchow's Archiv, 35, 369.)

---

**Ueber eine Doppelverbindung von Kaliumferrocyanid mit Kalium- und Natriumnitrat.** Von C. A. Martius. In der chemischen Fabrik der Herren Roberts Dale & Co. in Warrington finden zuweilen, aus den Blutlaugensalzfabriken stammende, kalihaltige Rückstände bei der Salpeterbereitung Anwendung. Die Mutterlauge, aus der sich der Kalisalpeter abgeschieden hat, setzt dann manchmal beim Erkalten eine nicht unbedeutende Menge eines schön krystallisirten Salzes ab, welches durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Wasser leicht rein erhalten werden kann. Eine Analyse des Salzes ergab: $Fe'' K_4 (CN)_6 + 2 NaN\Theta_3 + 2 KN\Theta_3 = Fe'' \binom{K_2}{Na_2} (CN)_6 + 4 KN\Theta_3$.

Diese merkwürdige Verbindung lässt sich auch erhalten, wenn man zu einem kochenden Gemische von Kalium und Natrium-Nitrat eine Lösung von Kaliumferrocyanid setzt und nachdem sich der grösste Theil des Salpeters ausgeschieden, hat die Mutterlauge sehr langsam verdampfen lässt. Das Salz krystallisirt nach Messungen von v. Lang aus einer heiss gesättigten wässrigen Lösung in grossen wohlausgebildeten Krystallen des hexagonalen Systems.

Sie besitzen eine hellgelbe Farbe, sind hart und spröde und liefern beim Zerreiben ein weisses Pulver. Bei längerm Liegen am Lichte überziehen sie sich mit einer grünlichen Schicht. Höchst eigenthümlich für diese Verbindung ist die Eigenschaft beim Reiben oder Schütteln im Dunklen mit blaugrünem Lichte zu leuchten Das Salz ist leicht löslich in Wasser und kann, ohne Zersetzung zu erleiden, umkrystallisirt werden. Beim schwachen Erhitzen verknistert es, in höherer Temperatur verpufft es fast so heftig wie Schiesspulver. (Akd. z. Berlin 1866, 83.)

---

**I. Ueber das Aloisol.** Von Otto Rembold. Mit diesem Namen belegte Robiquet das Product der Destillation der Aloë mit Aetzkalk, eine nach Kartoffelfuselöl und Bittermandelöl riechende, farblose, an der Luft gelb und braun werdende Flüssigkeit, für deren Zusammensetzung er die Formel $C_8H_{12}\Theta_3$ aufstellte.

Das Aloisol ist aber ein Gemisch verschiedener Körper. — Es wurden von 10 Pfund Aloë nach den Angaben von Robiquet je ½ Pfund mit Kalk destillirt, und seine Beschreibung über den Verlauf der Destillation und die Eigenschaften der geringen Menge des öligen Productes (etwa 1 Procent der angewandten Aloë) bestätigt gefunden.

Das dunkelbraune rohe Oel wurde zur weiteren Reinigung noch einmal aus einer Retorte, zuerst über Aetzkalk und dann für sich rectificirt. Es besass einen aromatischen gemischten Geruch, eine gelbliche Farbe, keinen constanten Siedepunct und wurde an der Luft gelb bis braun. Eine sorgfältig ausgeführte fractionirte Destillation, zuerst aus dem Wasserbade bei 80°, dann bei 100°, weiterhin im Oelbade, gab nun Mengen, davon die erste ziemlich stetig bei 55—58° siedete und sich als *Aceton* erwies.

Die übrige Flüssigkeit wurde mit Kalilauge geschüttelt und das ungelöst gebliebene Oel für sich rectificirt. Die Mengen vom höchsten, obwohl auch nicht stetigem Siedepunct waren gelbliche Oele, welche sich an der Luft dunkel färbten. Ihr Geruch war eigenthümlich aromatisch, und bei den Mengen von niedrigerem Siedepunct eine Beimischung des Aceton-

geruches leicht wahrzunehmen. Wahrscheinlich sind es Gemenge eines Kohlenwasserstoffes mit einer sauerstoffhaltigen Verbindung oder mit Spuren von Aceton. Mit zweifach schwefligsauren Alkalien verband sich das Oel nicht.

Jener Theil des Oeles, welcher, wie vornhin erwähnt, von Kalilauge aufgelöst wurde, ist nach Eigenschaften, Zusammensetzung und Dampfdichte *Xylylalkohol.*

Bei höherer Erhitzung mit Kalk können sich diesen Bestandtheilen noch Zersetzungsproducte der früher im Laborat. von Hlasiwetz aufgefundenen Bestandtheile der Aloë beimengen.

Robiquet erwähnt auch einer *„Aloisinsäure"*, eines braunen Oeles, welches durch oxydirende Mittel aus dem Aloisol entsteht. Es ist klar, dass mit dem Aloisol auch diese Säure, die übrigens nicht analysirt ist, aus der Reihe der chemischen Verbindungen zu streichen ist.

(Sitzungsber. d. Akd. z. Wien. 53. (1866.)

---

**II. Notitz über die Einwirkung des Succinylchlorids auf Bittermandelöl.** Von Demselben. Bei Untersuchung der Einwirkung des Succinylchlorids auf das Bittermandelöl hat sich herausgestellt, dass dabei keine Vertretung des Succinyls für Wasserstoff, oder die Bildung einer neuen Säure erfolgt, sondern dass der Vorgang nach der Gleichung verläuft:

$$C_7H_6O + C_4H_4O_2 . Cl_2 = C_7H_6Cl_2 + C_4H_4O_3$$

d. h. es bildet sich *Chlorbenzol* (Siedepunct 203°) und *Bernsteinsäure*, und das Succinylchlorid wirkt nicht anders, als das Phosphorsuperchlorid.

Die Verbindungen wirken in den angegebenen Verhältnissen schon in der Kälte auf einander; das Gemisch färbt sich dunkler und bald bilden sich darin Krystalle, die sich, wenn man in verschlossener Röhre bis auf 100° erhitzt, bis zum Breiigwerden der Flüssigkeit vermehren. Nach mehrstündiger Einwirkung wurden sie abgepresst, der flüssige Theil mit zweifachschwefligsaurem Natron geschüttelt, um etwas unverändertes Bittermandelöl zu entfernen, die Krystalle der so gebildeten Benzoylverbindung getrennt, das abgelaufene Oel mit verdünnter Kalilösung behandelt, dann mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und rectificirt.

(Sitzungsber. d. Akd. z. Wien. 53. (1866.)

---

**Ueber das Scoparin.** Von H. Hlasiwetz. Der krystallisirte gelbe Farbstoff von *Spartium scoparium*, mit dem uns zuerst Stenhouse bekannt gemacht hat (Ann. Ch. Pharm. 78, 15), gehört in die Quercetingruppe.

Der Verf. hat 4 Grm. davon in derselben Weise mit Kali behandelt, wie es beim Quercetin geschah, und als Endproduct der Zersetzung *Protocatechusäure* und *Phloroglucin* erhalten, wie von diesem auch. Der Bildung dieser Verbindungen scheint die Entstehung eines Mittelgliedes nach Art der Quercimerinsäure vorauszugehen. Die empirische Formel von Stenhouse zu Grunde gelegt, wäre das Endresultat des Vorgangs vielleicht:

$$\underbrace{C_{21}H_{22}O_{10}}_{\text{Scoparin}} + 4\,O = \underbrace{C_6H_6O_3}_{\text{Phloroglucin}} + 2\,\underbrace{C_7H_6O_4}_{\text{Protocatechusäure.}} + CO_2 + H_2O$$ [1]

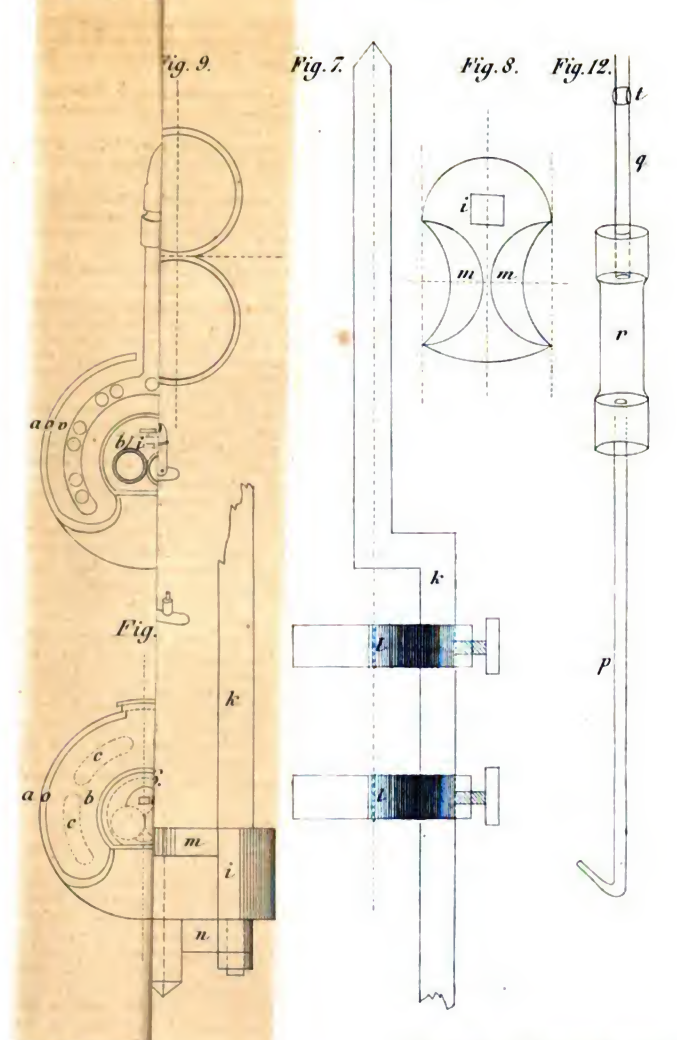
(Sitzungsber. d. Akd. z Wien. 53. (1866.)

---

**Ueber das Mercuracetyloxyd.** Von M. Berthelot. Bringt man eine Lösung von Jodquecksilber in Jodkalium, die mit Ammoniak versetzt ist, in ein mit Acetylen gefülltes Gefäss, so wird das Gas allmälig absorbirt und man erhält einen weissen, glänzenden, krystallinischen Niederschlag, der wie saures stearinsaures Kali aussieht. Man wäscht den Niederschlag mit einer concentrirten Jodkaliumlösung, um ihn von dem beigemengten ammoniakalischen Quecksilberverbindungen zu befreien. Er verwandelt sich dadurch in ein weisses, äusserst explosives Pulver. (Compt. rend. 62, 909.)

---

1) Fehlen 2 H.






Lith. Anstalt v. J. B. Hirschfeld, Leipzig.

# Ueber die Synthese des Guanidins.

Von A. W. Hofmann.

(Chem. News 13, 171).

*Guanidin* lässt sich mit dem *Melanilin*, *Methyluramin* und einigen anderen Körpern in einfache Beziehung bringen. Betrachtet man *Guanidin* als *Carbotriamin*[1]), so hat man:

$$N_3\left\{\begin{matrix} C \\ H_5 \end{matrix}\right. \qquad N_3\left\{\begin{matrix} C \\ CH_3 \\ H_4 \end{matrix}\right. \qquad N_3\left\{\begin{matrix} C \\ (C_6H_5)_2 \\ H_3 \end{matrix}\right. \qquad N_3\left\{\begin{matrix} C \\ (C_6H_5)_3 \\ H_2 \end{matrix}\right.$$

Carbotriamin (Guanidin) — Methyl-Guanidin (Methyluramin) — Diphenyl-Guanidin (Melanilin) — Triphenyl-Guanidin.

Das Guanidin könnte daher bei der Einwirkung von Ammoniak auf Chlorkohlenstoff $CCl_4$ entstehen ($CCl_4 + 3\,NH_3 = CH_5N_3 + 4\,HCl$), doch fand der Verf. diese Vermuthung nicht bestätigt. Die Reaction gelang aber bei Anwendung von *Chlorpikrin*. Erhitzt man Chlorpikrin mit wässrigem Ammoniak auf 150—160°, oder besser mit alkoholischem Ammoniak auf 100°, so bildet sich Guanidin nach der Formel:

$$CCl_3(N\Theta_2) + 3\,NH_3 = CH_5N_3.HCl + 2\,HCl + NH\Theta_2.$$

Bei der aber gleichzeitig stattfindenden Stickgasentwicklung müssen die Röhren von Zeit zu Zeit geöffnet werden. Nach 7—8 tägiger Einwirkung war die Zersetzung beendet, durch Wasser entstand im Röhreninhalt keine Trübung mehr. Letzterer wurde daher vorsichtig zur Trockne verdunstet und aus dem Rückstand durch absoluten Alkohol das zerfliessliche salzsaure Guanidin gewonnen. Es wurde in ein Platindoppelsalz verwandelt und dieses analysirt. — Auch beim Erhitzen von Basset's *orthokohlensaurem Aethyl* mit Ammoniak auf 150° bildet sich Guanidin:

$$\left.\begin{matrix} C \\ (C_2H_5)_4 \end{matrix}\right\}\Theta_4 + 3\,NH_3 = N_3\left\{\begin{matrix} C \\ H_5 \end{matrix}\right. + 4\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\}\Theta.$$

Nach einer analogen Reaction müsste aus orthokieselsaurem Aether ein Guanidin entstehen, in welchem der Kohlenstoff durch Silicium vertreten ist.

---

1) Mit dieser Formel lässt sich die Bildung des Guanidins aus *Biuret* (Finckh, Ann. Ch. Pharm. 124, 331) durch die Gleichung erklären:

$$N_3\left\{\begin{matrix} C\Theta \\ H \\ C\Theta \\ H_4 \end{matrix}\right. - C\Theta_2 = N_3\left\{\begin{matrix} C \\ H_5 \end{matrix}\right.$$

B.

# Ueber die Kohlensäure und den Sauerstoff im Blute[1]).

Von W. Preyer.

## I. *Die Kohlensäure.*

Eine Reihe von demnächst zu veröffentlichenden Versuchen hat gezeigt, dass alkalische Flüssigkeiten, wenn man Kohlensäure in ihnen auflöst, ihre alkalische Reaction verlieren. So verhalten sich wässrige Lösungen von Natriumbicarbonat, Natriumphosphat ($Na_4H_2Ph_2O_8$), Kaninchenharn, Rinderharn. Da nun das Blut gleichfalls alkalisch reagirt, so ist die Vermuthung berechtigt, dass sämmtliche Kohlensäure im normal circulirenden Blute chemisch gebunden ist. In der That verliert Blutserum sofort durch Absorption von Kohlensäure seine alkalische Reaction. Jener Schluss wird noch dadurch unterstützt, dass nomal circulirendes Blut Kohlensäure unabhängig vom Druck aufnehmen, also chemisch binden kann. Damit ist unvereinbar die Annahme freier (dem Druck proportional absorbirter) Kohlensäure im Blute; es würde jedes kleinste Theilchen freier Kohlensäure sofort chemisch gebunden werden müssen.

Danach ist anzunehmen, dass eine Säure die Kohlensäure in den Lungen austreibt. Es ist bekannt, dass durch Sauerstoffzutritt zu kohlensäurereichem Blute auch die für sehr fest gebunden erachtete Blutkohlensäure ausgetrieben wird, wie der Verf. in Ludwig's Laboratorium fand und dass er bei derselben Gelegenheit die Existenz einer Säure in den sauerstoffhaltigen Blutkörpern wahrscheinlich machte. Wahrscheinlich existirt eine Verbindung von Kohlensäure mit Natriumphosphat im Blute. Der Einwurf gegen die Anschauung von Fernet, der die Verbindung $2\,Na_2O, H_2O, Ph_2O_5, 2\,CO_2$ im Blute annimmt, sein „Salz" sei noch niemals dargestellt worden, hat durch des Verf.'s Versuche an Kraft verloren. Es ist dem Verf. nämlich gelungen, durch Behandlung von Natriumphosphat mit Kohlensäure eine makrokrystallinische Verbindung dieser Körper darzustellen. Ein einzelner Krystall im ganz trocknen Zustande entwickelt mit Säuren Kohlensäure. Daher darf man eine Verbindung der Art (ob mit ebenso viel oder weniger Kohlensäure als Fernet's Formel verlangt, ist von secundärer Bedeutung) auch im Blute annehmen. Jedenfalls können Natriumphosphat und Natriumcarbonat im Blute ebenso wenig wie sonst in einer Lösung neben einander bestehen und da, wie Pflüger fand, bei 0° der grösste Theil der Kohlensäure in vacuo entweicht, so bleibt angesichts der Alkalescenz des Blutes und Serums kaum etwas anderes übrig als anzunehmen, dass in der That das Natriumphosphorcarbonat, welches in Lösung sehr leicht seine Kohlensäure abgiebt, neben dem einfachen Natriumcarbonat im Blute vorhanden sei.

---

1) Sep.-Abd. a. d. Centralbl. f. med. Wiss. 1866, Nr. 21. — C = 12, O = 16, Fe = 56.

Die sich widersprechenden Ergebnisse der Blutgasanalysen Meyer's, der Schüler Ludwig's, und Pflüger's erklären sich, wenn die Kohlensäure nur chemisch, theils fest, theils locker im Blute vorhanden ist, gerade so einfach wie bei der Annahme freier Kohlensäure. Man braucht nur zwei Thatsachen zu Hülfe zu nehmen: die das Entweichen der Kohlensäure verlangsamende Gegenwart des Blutwasserdampfes im Entgasungsraum und die Bildung von Säuren im Blute während der Entgasung. Beide wurden von Pflüger dargethan, welcher zeigte, dass sämmtliche Kohlensäure aus dem Blute in vacuo entweicht, wenn die Wasserdämpfe entfernt werden, und nachwies, dass Natriumcarbonat durch gasfreies Blut zerlegt wird. Hoppe-Seyler fand, dass die neugebildeten Säuren aus dem Haemoglobin sich abspalten; er stellte sie daraus dar und schloss mit Recht, dass bei früheren Blutentgasungen zuviel sogenannte freie Kohlensäure gefunden wurde. Meyer fand offenbar nur deshalb weniger freie Kohlensäure als Ludwig's Schüler, weil die Wasserdämpfe das Entweichen der Kohlensäure hinderten und die Verdünnung des Blutes die Säurewirkung abschwächte. Es giebt überhaupt keine Thatsache, die zu Gunsten der freien Kohlensäure im Blute spräche. Im Uebrigen ist das Verhalten des Blutes bezüglich seiner Kohlensäure in vacuo nicht ohne Analogie. Herbivorenharn, der wegen seiner alkalischen Reaction keine freie Kohlensäure enthalten kann, giebt im Vacuum ohne weiteres den grössten Theil seiner Kohlensäure ab. 100 Ccm. Rinderharn wurden in die Pflüger'sche Blutpumpe (die nur unwesentlich behufs directer Volumbestimmung der Flüssigkeit und spectroscopischer Untersuchung in jedem Augenblick der Entgasung verändert wurde) zur Trockene gebracht. Wasserzusatz zu dem krystallinischen Rückstand bewirkte höchst schwache $CO_2$-entwicklung, Schwefelsäurezusatz stärkere; aber bei weitem der grösste Theil der Kohlensäure war vorher entwichen.

Ob in diesem Falle die $CO_2$ nur entweicht, weil sie locker gebunden war oder ob sie durch neugebildete Säuren frei gemacht wird, steht dahin. Eine Bildung von Milchsäure bei der sauren Harngährung ist längst bekannt. Das sehr schwere Entweichen der letzten in vacuo austretenden $CO_2$-antheile spricht für eine Säurebildung im Harn während der Entgasung.

## II. *Der Sauerstoff.*

Der Umstand, dass Pflüger, Schöffer und der Verf. im Hundeblutserum nur minimale Mengen Sauerstoff fanden, (ersterer 0,1 Volumproc., letztere nach Ludwig's Methode bez. 1,87 Ccm. und 1,84 Ccm. O + N in 100 Ccm., d. h. Werthe, die der Blutstickstoff für sich allein schon zu erreichen und zu übertreffen pflegt) zusammengehalten mit der Thatsache, dass auch das reinste Serum in mässig dicker Schicht noch unverkennbar die von Hoppe-Seyler entdeckten Absorptionsstreifen des Oxyhämoglobin zeigt, machen es in hohem Grade wahrscheinlich, dass sämmtlicher gasförmig durch

das Vacuum abscheidbarer Blutsauerstoff nur am Blutfarbstoff hafte und zwar seiner überwiegenden Masse nach an den Blutkörperchen und nur in einem dagegen fast verschwindend kleinen Bruchtheil an dem im Serum diffus verbreiteten Hämoglobin. Es enthielte dann das Blut durchaus keinen einfach dem Druck proportional absorbirten Sauerstoff. Hiermit im Einklang stehen Versuche, die der Verf. mit der Pflüger'schen Blutgaspumpe mit Harn und Galle anstellte. In beiden findet sich nicht die allergeringste Spur gasförmigen Sauerstoffs. Der Ausschluss jeder Spur Luft aus dem Apparat, welcher trotz aller Vorzüge doch offenbar in jeder Hahnbohrung einen schädlichen Raum besitzt und minimale Luftmengen im Quecksilber zurückhält, wurde mit Wasserstoff bewirkt, die Empfindlichkeit des zum Sauerstoffnachweis benutzten Kaliumpyrogallates durch sehr kleine Luftblasen geprüft. Die Beschreibung des ganzen Verfahrens wird vorbehalten.

Wenn nun in der That sämmtlicher Blutsauerstoff nur am Hämoglobin haftet, so muss natürlich eine dem im Blute vorhandenen Hämoglobin gleiche Menge dieses Stoffes mindestens ebenso viel O binden können, als das Blut in maximo enthält.

Hoppe-Seyler fand in 100 Grm. Hundeblut 13,79 Grm. Hämoglobin (aus dem Eisengehalt des Hundeblutes berechnet sich, beiläufig bemerkt, die übereinstimmende Zahl 13,88) und der höchste bis jetzt gefundene O-gehalt des Hundeblutes beträgt 18,2 Ccm. (Pflüger) bei 0° und 1 Mm. in 100 Ccm. Blut. Demnach müsste 1 Grm. Hämoglobin mindestens 1,3 Ccm. O binden. Drei Versuche haben gezeigt, dass 1 Grm. reines krystallisirtes Hundehämoglobin, dessen Eisengehalt genau zu 0,42 Proc. gefunden wurde, zwischen 0° und 20° C. in Wasser gelöst, sich verbindet mit: 1. 1,3 Ccm.: 2. 1,3 Ccm.; 3. 1,2 Ccm. bei 0° und 1 M.

Diese Zahlen sind nicht fehlerfrei, denn wegen des Eismangels war der Verf. genöthigt, mit kleinen Mengen zu arbeiten, und das Hämoglobin scheint sich während des Versuchs zu zersetzen. Die Absorption durch das Wasser ist subtrahirt.

Aus den Bestimmungen der Bestandtheile des Hämoglobin von Hoppe-Seyler, A. Schmidt und dem Verf. berechnet sich die Formel $C_{600}H_{960}N_{154}Fe_1S_3O_{177}$. Das Moleculargewicht des Hämoglobin ist hiernach 13280. Aus den Hoppe-Seyler'schen Analysen des Hämatin (Virch. Arch. 29, 597) berechnet sich für dieses die Formel $C_{32}H_{34}N_4FeO_6$ mit dem Moleculargewicht 626. Geht bei der Spaltung des Hämoglobin in Hämatin und Globulin sämmtliches Eisen in das Hämatin, so müssen 100 Grm. Hämoglobin 4,698 Grm. Hämatin liefern. Hieraus berechnet sich das Moleculargewicht des Hämoglobin zu 13325, was mit 13280 sehr gut stimmt. Nimmt man nun an, 1 Mol. Hämoglobin verbinde sich mit 1 Mol. O, also 13280 Grm. mit 32 Grm. O, so würde 1 Grm. Hämoglobin 1,3 Ccm. O bei 0° und 1 M. binden, womit des Verf.'s Versuche übereinstimmen. Da nach L. Hermann das Hämoglobin sich mit ebenso viel NO als CO

und mit ebenso viel CO als O verbindet, so muss 1 Grm. Hämoglobin gleichfalls 1,3 Ccm. CO oder NO binden (nämlich 13280 Grm. 28 Grm. CO oder 30 Grm. NO). In der That ergaben zwei Versuche in auffallender Uebereinstimmung jedes Mal 1,3 Ccm. CO. Es kann demnach sehr wohl sämmtlicher eingeathmete O im Blute nur am Hämoglobin haften. Die von Hoppe gefundenen O-werthe beziehen sich nicht auf Hämoglobinlösungen, sondern auf den mehr oder weniger feuchten Krystallbrei, mussten also schon wegen bedeutend geringerer Oberfläche der Substanz kleiner ausfallen. Die Unterschiede der hier aufgestellten Moleculargewichte u. s. w. von denen Hoppe's beruhen auf der Annahme Fe = 28 statt 56. Die bisherigen Cl-bestimmungen gestatten noch nicht, für das Hämin eine Formel aufzustellen.

Bonn, den 23. April 1866.

---

# Synthese der Anissäure und einer mit derselben homologen Säure.

Von A. Ladenburg.

(Bull. soc. chim. N. S. 5, 257. Avril 1866.)

Paraoxybenzoësäure, welche der Verf. aus Anissäure bereitete, giebt, mit einer abgewogenen Menge kohlensauren Kalis neutralisirt, ein sehr leicht lösliches Salz $C_7H_5KO_3$, welches in kleinen, weissen, anscheinend dem klinorhombischen System angehörenden Blättern krystallisirt. Mit überschüssiger concentrirter Kalilauge bildet dieses Salz die Verbindung $C_7H_4K_2O_3$, die schwierig in reinem Zustande zu erhalten ist, deren Existenz aber durch die Bildung von Methylparaoxybenzoësäure-Methyläther $C_7H_4(CH_3)_2O_3$ bei der Einwirkung von Jodmethyl sich zu erkennen giebt. Zur Darstellung dieses Aethers wurde paraoxybenzoësaures Kali mit der theoretischen Menge von Kalihydrat und Jodmethyl und mit etwas absolutem Alkohol in zugeschmolzenen Röhren auf 130° erhitzt. Beim Zusammenbringen des Röhreninhaltes mit Wasser schied sich der Aether als eine ölige, in Aether leicht lösliche Flüssigkeit ab. Der Verf. will später Näheres über diesen Aether mittheilen. Wird derselbe längere Zeit mit kaustischem Kali gekocht, so entsteht das Kalisalz einer in Wasser schwer löslichen Säure $C_8H_8O_3$, die bei 175° schmilzt und auch alle übrigen Eigenschaften der Anissäure besitzt. Die Anissäure muss demnach, wie es übrigens auch bereits die Versuche von Saytzeff (diese Zeitschr. 1864, 149) bewiesen haben, als Methylparaoxybenzoësäure betrachtet werden.

Wendet man anstatt des Jodmethyls Jodäthyl an, so verläuft die

Reaction genau in derselben Weise. Man erhält den Aethyläther der Aethylparaoxybenzoësäure, den der Verf. später beschreiben wird. Die aus diesem Aether durch Verseifung erhaltene Aethylparaoxybenzoësäure ist noch schwieriger löslich als die Anissäure und krystallisirt beim Erkalten der siedend heissen Lösung in Nadeln, die die grösste Aehnlichkeit mit der Anissäure zeigen, ohne Zersetzung sublimiren und bei 195° schmelzen.

Der Verf. ist mit der Untersuchung der entsprechenden Derivate der Oxybenzoësäure beschäftigt.

---

## Zur Kenntniss der Kobaltipentaminsulfate.

Von C. D. Braun.

(Ann. Ch. Pharm. 138, 109.)

Als Fremy (Ann. Ch. Pharm. 83, 305) eine ammoniakalische Lösung von Kobaltsulfat während einiger Tage der Luft aussetzte, erhielt er eine dunkelbraune Flüssigkeit, aus welcher concentrirte Schwefelsäure fast sogleich ein aus glänzenden Prismen bestehendes Krystallpulver $5 NH_3, Co_2O_3, 5 SO_3 + 5 HO$ abschied. Gibbs und Genth („Researches on the Ammonia-Cobalt Bases", pag. 12) hatten sich vergeblich bemüht, diese Verbindung zu erhalten; sie erzielten nur das neutrale Sulfat $5 NH_3, Co_2O_3, 3 SO_3 + 5 HO$. Der Verf. war wie Gibbs und Genth bemüht, das saure Salz darzustellen, konnte dies aber ebenfalls nicht erhalten. — Aus einer mehrere Wochen an der Luft gestandenen ammoniakalischen Kobaltsulfatlösung von tief braunrother Farbe entstand nach dieser Zeit eine intensiv kirschroth gefärbte Flüssigkeit, nebenbei bildete sich ein ziemlich starker Niederschlag von braunschwarzer Farbe. Als die dunkelrothe Lösung mit concentrirter Schwefelsäure versetzt wurde, entstand kein Niederschlag, die Farbe der Lösung wurde nur etwas heller. Auf Zusatz von Wasser und Weingeist zu dieser Flüssigkeit schied sich ein zartes, etwas filzartiges Krystallpulver von rosenrother Farbe ab, welches nach dem Auswaschen mit ganz wenig Wasser und darauffolgendem andauerndem Aussüssen mit Weingeist die Zusammensetzung:

$$5 H_3N, Co_2O_3, 3 SO_3 + 5 HO \text{ oder } \left.\begin{matrix} \overset{'''}{Co_2}A_5 \\ 3\overset{''}{S}\Theta_2 \\ \overset{'''}{Co_2}A_5 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} \Theta_3 \text{ [1]} \\ \Theta_3 \end{matrix} + 5 H_2\Theta$$

hatte.

---

1) Mit A bezeichnet der Verf. $H_3N$; $A_5$ ist somit $5 H_3N$; $\overset{'''}{Co_2}A_5$ das dreiatomige Radical „Kobaltipentamin".

Längere Zeit bei 100° C. getrocknet, wird dieses Sulfat wasserfrei; an Farbe ist es in diesem Zustande um ein Weniges dunkler wie das gewässerte Salz. Das wasserhaltige wie das wasserfreie Salz löst sich in Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht auf. Die gesättigte Lösung erscheint tief kirschroth und reagirt schwach sauer, was daher rührt, dass das Salz nur höchst schwierig von der anhaftenden Schwefelsäure vollständig zu befreien ist. Seiner Zusammensetzung nach ist das Salz mit dem Gibbs-Genth'schen identisch; hinsichtlich seiner Löslichkeit ist es von diesem verschieden, denn das von diesen Chemikern erhaltene Sulfat ist nahezu unlöslich in kaltem Wasser.

Als der vorhin erwähnte schwarzbraune Niederschlag, der Kobaltitetraminsulfat enthielt, mit Ammoniakflüssigkeit übergossen und damit einige Zeit digerirt worden, wurde derselbe wieder mehrere Wochen hindurch der Einwirkung der Luft überlassen. Nach Verlauf dieser Zeit war die Flüssigkeit zu einer zähen syrupartigen Masse eingetrocknet, welche mit Wasser übergossen sich zum Theil löste. Die Lösung lieferte, nachdem sie mit Schwefelsäure, Wasser und Weingeist vermischt worden, einen ins Braune spielenden hellrothen Niederschlag. Diese Verbindung ist in Wasser ebenfalls nicht schwer löslich; die gesättigte Lösung besitzt nicht die schöne kirschrothe Farbe, wie die des vorhin beschriebenen Salzes, sondern eine etwas schmutzig rothe.

Der Analyse zufolge muss dieses Salz ein Gemenge oder eine Doppelverbindung verschiedener Roseokobaltsulfate sein, vielleicht:

$$16\left(\begin{array}{l}\left.\overset{'''}{Co_2}A_5\right\}\Theta_3\\ \left.\begin{array}{l}3\overset{''}{S}\Theta_2\\ \overset{'''}{Co_2}A_5\end{array}\right\}\Theta_3\end{array} + 3H_2\Theta\right) + 3\left(\begin{array}{l}\left.\overset{'''}{Co_2}A_5\right\}\Theta_3\\ \left.\begin{array}{l}3\overset{''}{S}\Theta_2\\ \overset{'''}{Co_2}A_5\end{array}\right\}\Theta_3\end{array} + 2H_2\Theta\right) + \begin{array}{l}\left.\overset{'''}{Co_2}A_5\right\}\Theta_3\\ \left.\begin{array}{l}H_2\overset{''}{S}\Theta_2\\ \overset{'''}{Co_2}A_5\end{array}\right\}\Theta_2\end{array}$$

Obgleich auch diese Formel mit den Resultaten der Analyse in nicht grosser Uebereinstimmung steht, so hält der Verf. sie dennoch für sehr wahrscheinlich, da noch Sulfate des Pentamins zu existiren scheinen, welche weniger Krystallwasser besitzen wie das von Gibbs und Genth beschriebene neutrale Sulfat. Der Verf. hat ein solches Salz erhalten, als er die zuletzt beschriebene Verbindung in Wasser löste und die Lösung langsam fast verdunsten liess. Hierbei schieden sich kleine rothe Krystalle aus. Diese zeigten sich, nachdem sie in Wasser gelöst und mit Alkohol gefällt wurden, nach der Formel:

$$\begin{array}{l}\left.\overset{'''}{Co_2}A_5\right\}\Theta_3\\ \left.\begin{array}{l}3\overset{''}{S}\Theta_2\\ \overset{'''}{Co_2}A_5\end{array}\right\}\Theta_3\end{array} + 5H_2\Theta$$

zusammengesetzt, waren also wieder Krystalle des im Vorhergehenden beschriebenen Salzes.

Aus der von den Kryställchen abgegossenen Flüssigkeit entstand durch Zusatz von Alkohol ein rother Niederschlag, der nach dem

Trocknen an der Luft analysirt wurde. Er hatte die Zusammen-

$$\text{setzung:}\quad \begin{matrix} \overset{'''}{Co_2}A_5\}\Theta_3 \\ \left.\begin{matrix} 3\overset{''}{S}\Theta_2 \\ \overset{'''}{Co_2}A_5 \end{matrix}\right\}\Theta_3 \end{matrix} + 4\,H_2\Theta.$$

Diese Versuche machen es wahrscheinlich, dass das von Fremy beschriebene Salz nichts Anderes war als ein unreines, noch ziemlich mit Schwefelsäure behaftetes neutrales Roseokobaltsulfat mit 5 Mol. Wasser.

---

## Ueber die Darstellung einiger Metallsulfide in Krystallen.

Von Sidot.

(Compt. rend. 62, 999.)

Glüht man Metalloxyde oder deren Silicate in Schwefeldampf, so werden krystallisirte Sulfide erhalten. Besonders gelingt dies beim *Zinkoxyd.* Erhitzt man Zinkoxyd in einem Porcellanrohr in Schwefeldampf, bei einer möglichst hohen Temperatur, so ist das Rohr ganz mit schönen durchsichtigen, gelben Krystallen besetzt, die mindestens 3 Millim. lang sind. — *Kieselsaures Zink* verhält sich ebenso. — Selbst auf nassem Wege bereitetes *Schwefelzink* kann durch heftiges Glühen im Porcellantiegel in hexagonale Krystalle verwandelt werden. Setzt man natürliche *Blende* derselben Hitze aus, so geht sie auch in diese Krystalle über. Deville und Troost (Jahresber. 1861, 4) haben bereits durch Glühen von Schwefelzink in einem Strome von Schwefelwasserstoff diesen Körper in Krystallen erhalten. Da hierbei der Schwefelwasserstoff mitzuwirken scheint, so hat der Verf. seine Glühversuche in einer Atmosphäre von Stickstoff wiederholt. Das Resultat blieb dasselbe. Wahrscheinlich krystallisirte also das Schwefelzink durch blosse Sublimation. — *Schwefelcadmium* verhält sich wie Schwefelzink, und kann auch krystallisirt erhalten werden. — Der Verf. hat ferner durch Glühen von *kieselsaurem Blei* in Schwefeldampf sehr schöne glänzende Würfel von *Bleiglanz* erhalten. — Da nach obigem Verfahren sich das hexagonale Schwefelzink in viel grösseren Krystallen darstellen lässt, als Deville und Troost sie früher erhielten, so hat Friedel (Compt. rend. 62, 1001) die Krystalle genauer gemessen und die schon früher angegebene (Jahresb. 1861, 971) Isomorphie des *„Würtzit“* mit Greenockit auf's Vollkommenste bestätigt gefunden.

---

# Ueber die Schwefelsäurebildung.

Von Rud. Weber.

(Akd. z. Berlin. 1866, 57.)

Nach der von Peligot (Ann. chim. et phys. 12, 263) aufgestellten Ansicht über die Oxydation der schwefligen Säure in den Bleikammern erfolgt diese lediglich durch den Sauerstoff der Salpetersäure, welche sich durch Zersetzung der aus Stickoxyd und Sauerstoff entstandenen Untersalpetersäure mit Wasser gebildet hat. Diese zur Zeit fast allgemein angenommene Ansicht ist aus den Thatsachen hergeleitet worden, dass trockne schweflige Säure auf Untersalpetersäure bei gewöhnlichem Druck nicht einwirkt, dass dagegen schweflige Säure das Salpetersäurehydrat leicht zersetzt. Aus den Versuchen von Peligot geht aber nicht hervor, dass eine Salpetersäure von dem Grade der Verdünnung, wie sie nach seiner Ansicht in den Bleikammern sich bilden muss, bei der in diesen Räumen herrschenden Wärme von der schwefligen Säure auch zersetzt wird. Wenn die Gase aus der zur Zeit üblichen Beschickung nämlich: 100 Th. Schwefel, 220 Th. Wasser und 6—7 Th. Salpeter auf einander einwirken, so kann sich nach Peligot's Erklärung nur eine Salpetersäure bilden, welche 2—3 % Säuregehalt besitzt. Diese Säure muss, wenn Peligot's Ansicht richtig ist, die schweflige Säure rasch und zwar bei ungefähr 40° in Schwefelsäure umwandeln.

Zur Prüfung des Verhaltens einer derartigen verdünnten Salpetersäure wurde in dieselbe schweflige Säure geleitet. Bei gewöhnlicher Wärme fand nach Verlauf einer halben Stunde keine Schwefelsäurebildung statt. Nur in höchst geringem Masse hatte sich diese Säure erzeugt, als die Flüssigkeit in einer ganz damit erfüllten Flasche während einer halben Stunde auf ungefähr 40° erwärmt worden war. Da nun die Bleikammern diese Säure verhältnismässig rasch bilden (1000 Cub.-F. liefern die Stunde ungefähr 5 Pfd. Säurehydrat) so ist diese verdünnte Salpetersäure nicht als die Oxydation der schwefligen Säure vorwiegend bewirkend anzusprechen.

Zur Prüfung des Verhaltens der in der Bleikammer auf einander wirkenden Verbindungen wurden Versuche über das Verhalten der Flüssigkeiten angestellt, welche durch Einwirkung von Untersalpetersäure auf kaltes und erwärmtes Wasser sich bilden. Die bei der Berührung von Untersalpetersäuredampf mit überschüssigem Wasser erzeugte Flüssigkeit enthält neben Salpetersäure noch eine erhebliche Menge salpetriger Säure und scheidet daher Jod aus Jodkalium reichlich ab; sie kann, ohne jene Wirkung einzubüssen, sogar kurze Zeit erhitzt werden. Dass nicht Stickoxyd oder Salpetersäure die Ausscheidung des Jods veranlassen, ist bekannt und lässt sich leicht nachweisen.

Eine solche, salpetrige Säure enthaltende Flüssigkeit oxydirt schweflige Säure äusserst leicht, sogar schon in der Kälte. Leitet man in

dieselbe schweflige Säure, so erhält man bei Zusatz von einem Barytsalz sogleich einen starken, weissen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt. Die Schwefelsäure ist durch die salpetrige Säure gebildet und die neben letzterer Säure vorhandene Salpetersäure wird, wenn die Flüssigkeit verdünnt ist, von der zugeführten schwefligen Säure nicht zerlegt. Um die Gegenwart der Salpetersäure in solchen Flüssigkeiten zu erkennen, beseitigt man den Ueberschuss der zugeführten schwefligen Säure durch Chlor und fügt dann etwas Schwefelsäure und Eisenvitriol hinzu.

Hieraus erhellt, dass die salpetrige Säure erheblich leichter als Salpetersäure die schweflige Säure oxydirt. Die geringste Menge salpetriger Säure in Wasser gelöst, verwandelt schweflige Säure in Schwefelsäurehydrat. Ein Gemisch von 1 Th. Salpetersäure von 1,25 sp. Gew. mit 10 Th. Wasser bildet mit schwefliger Säure in der Kälte nicht sogleich Schwefelsäure. Bei der Erzeugung der Schwefelsäure spielt daher die salpetrige Säure eine wichtige Rolle. Dieselbe oxydirt die schweflige Säure mit Hülfe von Wasser zu Schwefelsäurehydrat und dann erst kann die Zersetzung der gleichzeitig gebildeten Salpetersäure erfolgen. Bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf Gemische aus verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure wurden folgende Erscheinungen beobachtet: Auf ein Gemisch von 10 Th. Schwefelsäure von 1,360 spec. Gew. und 2 Theilen reiner Salpetersäure übt schweflige Säure in der Kälte keine Wirkung aus. Beträgt die Dichte ersterer Säure 1,395, so färbt sich die Flüssigkeit mit schwefliger Säure in der Kälte blau. Ein Gemisch, welches stärkere Schwefelsäure (spec. Gew. 1,530) enthält, färbt sich alsbald grün. Enthält das Gemisch Schwefelsäure von der Stärke spec. Gew. 1,630, so nimmt es eine gelbe Farbe an. Noch stärkere Säuren (1,740 sp. Gew.) geben violett gefärbte Flüssigkeiten. Lässt man auf die gefärbten Gemische weiter schweflige Säure einwirken, so werden sie unter Entbindung von Stickoxydgas farblos. Die gefärbten Flüssigkeiten enthalten salpetrige Säure. Letztere kann neben Schwefelsäure von bestimmter Stärke unverändert bestehen; sie wird aber in Berührung mit derselben durch schweflige Säure leicht zersetzt und es werden Schwefelsäurehydrat und Stickoxydgas gebildet.

Peligot behauptet ferner, es bilden sich in der Bleikammer aus dem Stickoxydgase nur Untersalpetersäure ($NO_4$) nicht, wie Berzelius annimmt, salpetrige Säure ($NO_3$). Die Richtigkeit dieser Behauptung ist deshalb zweifelhaft, weil die Kammerluft bis auf wenige Proc. ihres Sauerstoffs beraubt wird. Bei Mangel an Sauerstoff nimmt, wie ältere eudiometrische Versuche mit Stickoxyd schon gelehrt haben, letzteres nicht die zur Bildung von Untersalpetersäure erforderliche Menge von Sauerstoff auf. Der Verf. bemerkt ferner, dass sich leicht schwefelsaure Salze und $2SO_3 + NO_3$ bilden, wenn unter gelinder Erhitzung schweflige Säure über Salpeter, salpetersaures Blei oder Silber geleitet wird. Auch trockene schweflige Säure und Untersalpetersäure erhitzt geben $2SO_3 + NO_3$.

---

# Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf Naphtylamin.

Von E. T. Chapman.

(Chem. Soc. J., N. S. 4, 135, April 1866.)

Zur Darstellung des Azodinaphtyldiamins lassen Perkin und Church 1 Aeq. salpetrigsaures Kali und 1 Aeq. Kalihydrat auf 2 Aeq. salpetersaures Naphtylamin einwirken. Der Process verläuft sehr gut, nur muss man darauf achten, dass die Lösung des salzsauren Naphtylamins kalt und verdünnt ist[1]). Die Flüssigkeit füllt sich sofort mit einem weissen Niederschlag, der rasch scharlachroth wird und sich allmälig absetzt. Er braucht nur abfiltrit, mit kaltem Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt zu werden, um die Verbindung vollständig rein zu erhalten. Der Verf. fand diese Verbindung auch unter den Producten der Einwirkung von Zinkäthyl auf ein Gemisch von Nitro- und Dinitronaphtalin, während keine der beiden Nitroverbindungen für sich allein dieselbe zu bilden im Stande ist. Ebenso entsteht die schön violette Farbe des Azodinaphtyldiamins, obgleich nur vorübergehend, wenn man ein Gemisch von Dinitronaphtalin und Nitronaphtalin in alkoholischer Lösung mit Zink und Salzsäure behandelt.

Wenn man bei der Darstellung von Azodinaphtyldiamin 1 Aeq. salpetriger Säure auf 1 Aeq. Naphtylamin anwendet, bildet sich die Substanz ebenfalls, aber man erhält sie in unreinem Zustande. Löst man das Product in Alkohol, fügt erst Salzsäure und dann Aether hinzu und verdünnt darauf das Ganze mit Wasser, so entsteht eine kupferrothe ätherische Lösung, während die wässrige Lösung schön violett wird. Die ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten einen braunen gummiartigen Rückstand. Fällt man aus der wässrigen Lösung das Azodinaphtyldiamin mit Ammoniak, so krystallisirt es sofort aus Alkohol, was ohne diese Reinigung nicht der Fall ist. — Beim Vermischen einer angesäuerten Lösung von salzsaurem Naphtylamin mit einer ebenfalls angesäuerten Lösung von salpetrigsaurem Kali fand eine Entwickelung von Stickgas statt, nach etwa 10 Minuten fing die Flüssigkeit an etwas dick zu werden und allmälig schied sich unter fortdauernder Gasentwicklung eine pechähnliche Substanz ab. Wenn während der ersten Stadien der Einwirkung die Flüssigkeit filtrirt und mit Ammoniak versetzt wurde, schied sich Azodinaphtyldiamin in sehr reinem Zustande ab. Als statt des Ammoniaks eine alkoholische Naphtylaminlösung tropfenweise hinzugesetzt wurde, gelangte der Verf. an einen Punct, wo durch Zusatz eines Tropfens der Naphtylaminlösung das Azodinaphtyldiamin sich aus der Flüssigkeit abschied. — Kali

---

1) Nach Martius (diese Zeitschr. N. F. 2, 137) entsteht im Gegentheil die Verbindung von Perkin und Church nur, wenn die Naphtylaminlösung warm ist, während sich in der Kälte das Diazoamidonaphtol von Griess bildet. F.

und Natron bewirken einen rothbraunen Niederschlag ohne basische Eigenschaft. Wird dieser abfiltrirt, zuerst mit sehr verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet, so erhält man ein geschmack- und geruchloses chocoladefarbiges Pulver, unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol, etwas mehr in Aether, sehr leicht in Schwefelkohlenstoff und Benzol, welches aus keiner dieser Lösungen krystallisirt. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit grüner Farbe und scheidet es beim Verdünnen unverändert wieder ab, concentrirte Salpetersäure löst es unter Zersetzung. Es verbindet sich weder mit Basen noch mit Säuren. Wasserstoff im Entstehungszustande entfärbt es sehr rasch. Auf dem Platinblech erhitzt, schmilzt es, entwickelt etwas rothen Dampf und hinterlässt eine schwer verbrennliche Kohle. Aus den Resultaten der Analyse liess sich keine wahrscheinliche Formel berechnen.

Die von dem braunen Niederschlag abfiltrirte Lösung enthielt keine organische Substanz mehr.

Die oben erwähnte schwarze Substanz, die sich bildet, wenn man eine Lösung von salpetersaurem Naphtylamin mit einem Ueberschuss von salpetrigsaurem Kali und Salzsäure längere Zeit sich selbst überlässt, ist ebenfalls nicht krystallisirbar und nur äusserst schwierig in Alkohol, Aether oder Schwefelkohlenstoff mit gelber Farbe löslich. In alkoholischem Ammoniak löst sie sich leichter und wird aus der braunen Lösung durch Säuren wieder gefällt, dem Anscheine nach ohne Veränderung. Bei 100° zersetzt sie sich theilweise unter Gasentwicklung und Verlust von 6 Proc. ihres Gewichtes. Sie geht keine Verbindungen ein. Ihre Lösung wird durch nascirenden Wasserstoff leicht entfärbt. Schweflige Säure und Chlor wirken nicht ein, wenigstens nicht in der Kälte. Schwefelsäure löst sie ohne Gasentwicklung, aber auf Zusatz von Wasser scheidet sie sich nicht unverändert wieder ab. Concentrirte Salpetersäure löst sie ebenfalls ohne Gasentwicklung. Sie entsteht nicht bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die braune Substanz. Die Analyse ergab die Formel $\mathrm{C}_{20}\mathrm{H}_{10}\mathrm{N}_4\mathrm{O}_5$. Der Verf. glaubt, dass die Bildung dieser Verbindung nach der Gleichung:

$$2\,\mathrm{C}_{10}\mathrm{H}_9\mathrm{N} + 6\,\mathrm{HNO}_2 = \mathrm{C}_{20}\mathrm{H}_{10}\mathrm{N}_4\mathrm{O}_5 + 7\,\mathrm{H}_2\mathrm{O} + 4\,\mathrm{N}$$

erfolge.

Jodwasserstoffsaures Aethylnaphtylamin liefert bei der Einwirkung von salpetriger Säure oder eines salpetrigsauren Salzes dieselben Producte, wie die Naphtylaminsalze, wenigstens erhielt der Verf. beim Vermischen einer wässrigen Lösung von 2 Aeq. des jodwasserstoffsauren Salzes mit 1 Aeq. salpetrigsaurem Kali und 1 Aeq. Kali eine Base, die alle Eigenschaften des Azodinaphtyldiamins besass und völlig verschieden vom Aethyl-Azodinaphtyldiamin war, denn die letztere Base löst sich mit violetter Farbe in Alkohol und wird auf Zusatz von Säuren carmoisinroth, während die erstere sich mit orangegelber Farbe löst und auf Zusatz von Säuren violett wird.

---

## Ueber die Bromcuminsäure.

Von A. Naquet und W. Louguinine.

(Compt. rend. 62, 1031.)

Die Verf. haben *Bromcuminsäure* $\mathrm{C}_{10}\mathrm{H}_{11}\mathrm{BrO}_2$ nach dem Verfahren von Peligot dargestellt, durch Behandeln von cuminsaurem Silber mit Brom. Das feingeriebene Salz wurde mit einer Schale, die nur wenig mehr als die theoretische Menge Brom enthielt, unter eine Glasglocke gestellt. Nach 8 Tagen war das Brom verschwunden, der Schaleninhalt wurde mit Aether behandelt und die vom AgBr abfiltrirte Lösung zur Trockne verdunstet. Der Rückstand wurde zur Entfernung der beigemengten Cuminsäure wiederholt mit siedendem Wasser ausgekocht. Es blieb reine *Bromcuminsäure* zurück.

Die *Bromcuminsäure* ist weiss, krystallinisch, schmilzt bei 146°, ist in siedendem Wasser fast unlöslich und in kaltem Wasser vollkommen unlösich. Sie ist wenig in kaltem, leichter in heissem Alkohol löslich und sehr leicht löslich in Aether. Das *Silbersalz* ist ein weisser Niederschlag, der selbst beim Erhitzen mit Wasser auf 150° nicht verändert wird. In siedendem Alkohol ist es etwas löslich. — Das *Kaliumsalz*, durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, ist weiss und löslich in Alkohol und Aether. — Eine Erklärung, in welcher Weise die Wirkung des Broms auf das cuminsaure Silber erfolgt, hoffen die Verf. durch die Einwirkung von Jod auf das Silbersalz zu finden.

---

## Ueber die specifische Wärme des Graphits.

Von V. Regnault.

(Ann. chim. phys, [4]. 7, 450.)

Die Versuche wurden nach der vom Verf. schon früher beschriebenen Mengungsmethode ausgeführt. Aller Graphit wurde vorher im Platintiegel heftig durchgeglüht.

| | Graphit aus Canada. | | | Graphit aus Sibirien. |
|---|---|---|---|---|
| | Zusammensetzung. | | | |
| | 1. | 2. | 3. | |
| C | 86,8 | 76,35 | 98,56 | 89,51 |
| H | 0,5 | 0,70 | 1,34 | 0,60 |
| Asche | 12,6 | 23,40 | 0,20 | 10,40 |
| Spec. W. (Mittel) | 0,1987 | 0,202 | 0,1911 | 0,1988 |

Die Asche besteht meistens aus Thon und Eisenoxyd. Diese Beimengungen üben wenig Einfluss auf das Resultat, denn bei einem

besondern Versuch fand der Verf. die spec. Wärme eines gebrannten Thones im Mittel = 0,1940. Ebenso verhält sich Quarzsand, nur die Gegenwart von viel Eisenoxyd würde die spec. Wärme etwas herunterdrücken.

| | Gaskohle (1) | Graphit (4) | Gaskohle (2) |
|---|---|---|---|
| C | 96,97 | 99,5 | 99,12 |
| H | 0,76 | — | 0,39 |
| Asche | 0,40 | 0,7 | 0,80 |
| Sp. W. = | 0,1968 | 0,1977 | 0,2000 |

Um den Wasserstoff des Graphits zu entfernen, wurde derselbe 4—5 Stunden lang in einem Strome trocknen Chlors geglüht. Hierauf wurde mit säurehaltigem Wasser gewaschen und im Platintiegel stark geglüht. Auf diese Weise wurde aus dem Canada-Graphit (3) das Material Graphit (4) und aus der Gaskohle (1) die Gaskohle (2) erhalten.

---

# Ueber Dextrin, Stärke und incrustirende Substanz.

Von Payen.

(Ann. chim. phys. [4]. 7, 382.)

Der Verf. findet die Angabe von Musculus, dass bei der Einwirkung von Diastase auf Stärke, auf 1 Mol. Glukose 2 Mol. Dextrin gebildet werden, nicht bestätigt. Man erhält viel mehr Glukose, je nach der Art der Einwirkung. Es wurden z. B. 100 Grm. Stärke mit 15 Grm. Malzpulver in 1000 Cc. Wasser vertheilt und dieses im Wasserbade auf 70° erwärmt. Nach 20 Min. wurde ein Theil der Flüssigkeit abgehebert, sie enthielt auf 17,9 Thl. Glukose 82,1 Thl. Dextrin. Nach weiteren 8 Min., wobei die Temperatur stets auf 70° erhalten blieb, enthielt die Flüssigkeit auf 20,97 Glukose 79,03 Dextrin. Nach 50 Min. 25,83 Thl. und nach 1½ Stunden 26,03 Thl. Glukose. — Wurden aber 10 Grm. Stärke in 400 Cc. Wasser zum Kleister gekocht, dieser auf 40° abgekühlt und rasch 2 Grm. Malzpulver darin vertheilt, so waren nach 4stündigem Erwärmen in der Flüssigkeit auf 52,71 Thl. Glukose 47,29 Thl. Dextrin enthalten. Auf diese Weise wird stets eine höhere Ausbeute an Glukose erzielt.

*Darstellung der Diastase.* Um eine recht wirksame Diastase zu bereiten, nehme man Gerste von der letzten Erndte, bei deren regelmässiger Keimung alle Schimmelbildung vermieden werden muss. Sobald die Keime so gross sind wie die Frucht, werden sie rasch bei höchstens 50° getrocknet. Man sucht die nicht gekeimte Gerste aus, zerreibt das Malz gröblich und macerirt es 1—2 Stunden lang mit dem doppelten Volumen Wasser von 30°. Man filtrirt rasch und erhitzt das Filtrat in einem auf 75° erwärmten Wasserbad. Die von den Albuminaten abfiltrirte Flüssigkeit wird tropfenweise, unter hef-

tigem Umrühren mit Alkohol gefällt. Die gefällte Diastase wird filtrirt, noch feucht auf Glas oder Porcellan ausgebreitet und bei niederer Temperatur im Vacuum oder einem Strome trockner Luft getrocknet.

Wäre die Ansicht von Musculus richtig, so müssten bei der Branntweingewinnung aus Stärke $^2/_3$ der Stärke nutzlos verloren gehen. Die Erfahrung in den Brennereien beweist aber, dass von 1 Thl. Stärke über $^2/_3$ als Alkohol gewonnen werden. Nach Musculus wird die Stärke durch Schwefelsäure sehr langsam verändert, es liegt dieses aber nur an der zu grossen Menge der von ihm angewendeten Schwefelsäure. Man darf nur 2,5—3 Proc. der Stärke an Schwefelsäure anwenden und nicht gleiche Theile, wie es Musculus gethan. Es wurden z. B. 100 Grm. Stärke in 200 Cc. Wasser vertheilt. Dieses Gemenge wurde in kleinen Portionen in 500 Cc. siedendes Wasser eingetragen, welches 0,7 Grm. Schwefelsäure enthielt. Erst nach 20stündigem Sieden war alle Stärke verschwunden. Die Flüssigkeit enthielt nun auf 69,35 Thl. Glukose 30,65 Thl. Dextrin. — Bei einem andern Versuch wurden 500 Cc. Wasser, mit 3 Grm. Schwefelsäure versetzt, zum Kochen erhitzt. Von 100 Grm. Stärke, mit 200 Cc. Wasser angerührt, wurden alle 12 Min. 12 Grm. des Gemenges eingetragen. Nach 6stündigem Sieden wurde die Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt neutralisirt und enthielt nun auf 80,51 Thl. Glukose 19,49 Dextrin. Wurde die Stärke in noch kleineren Portionen zugesetzt, so konnte der Procentgehalt an Glukose auf 83,6 erhöht werden. Trotz mannigfach abgeänderter Versuche fand der Verf. bei der Einwirkung der Schwefelsäure niemals ein Verhältniss von 2 Mol. Dextrin auf 1 Mol. Glukose. — Lässt man unter ganz gleichen Verhältnissen *Salzsäure* auf Stärke einwirken, so wird Letztere noch schneller in Zucker umgewandelt, als durch Schwefelsäure.

*Zucker aus Holzsubstanz.* Nach dem Verfahren von Bachet werden Spähne von Tannen-, Buchen- oder Pappelholz 10—12 Stunden lang mit Wasser gekocht, welches $^1/_{10}$ Salzsäure enthält. Dadurch werden nur die weniger dichten Schichten der incrustirenden Substanz gelöst. 100 Thl. Holz lieferten 21,63—22,95 Glukose. 100 Thl. Stroh, ebenfals wasserfrei gerechnet, gaben 25,41 Thl. Glukose.

Sehr reine *Cellulose* lässt sich bereiten, wenn man das Mark der Zweige von Phytolacca dioïca oder Arabia papyrifera in dünnen Schichten 8—14 Tage in Salzsäure liegen lässt, die mit dem 9fachen Volumen Wasser verdünnt ist. Man wäscht dann noch mit Wasser und Ammoniak.

In der incrustirenden Substanz sehr vieler Bäume hat der Verf. *Stärke* aufgefunden.

---

# Ueber Erythrocentaurin und Santonin.

Von C. Méhu.

(J. pharm. chim. [4]. 3, 265.)

Die blühenden Spitzen oder die ganze, gut zerkleinerte Pflanze des *Tausendgüldenkrautes* (Erythroca centaurium R.) werden mit Wasser ausgezogen und der wässrige Auszug bis zum Syrup verdunstet. Man behandelt den Rückstand mit dem 4—5fachen Gewicht an Alkohol und verdunstet das alkoholische Filtrat ebenfalls zum Syrup. Der Rückstand wird nun 1—2 Tage lang mit dem 4fachen Volumen Aether wiederholt durchschüttelt. Verdunstet man die ätherische Lösung, so bleibt ein weicher, braungelber Rückstand, der mit der Zeit Krystalle von unreinem *Erythrocentaurin* absetzt. Die ganze Masse wird zur Reinigung in einem Tuche ausgepresst und die Krystalle in 40 Thln. siedendem Wasser gelöst. Beim Erkalten der wässrigen Lösung erhält man gelbliche Krystalle, die man in Aether löst und bis zur völligen Entfärbung mit Thierkohle schüttelt. Man erhält endlich grosse farblose Krystalle. 3000 Thl. des am besten frisch gesammelten Krautes liefern nur 1 Thl. Erythrocentaurin.

Das reine *Erythrocentaurin* ist geruch- und geschmacklos, neutral und nicht hygroskopisch. Es schmilzt bei 136° und ist nicht flüchtig. Es übt keinen Einfluss auf das polarisirte Licht. 1 Thl. desselben löst sich in 35 Thln. siedendem und in 1630 Thln. kaltem Wasser; in 48 Thln. Alkohol von 86° bei 15°; in 245 Thln. Aether und in 13 Thln. Chloroform. Fette und flüchtige Oele, Benzol und Schwefelkohlenstoff lösen es leicht. Es löst sich in säurehaltigem Wasser leichter als in reinem. Aus der Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird es durch Wasser unverändert gefällt. Salpetersäure, Salzsäure, Chromsäure und Alkalien greifen das Erythrocentaurin nicht an. Jod und Brom sind ohne Wirkung darauf. Chlor wirkt nur auf die geschmolzene Substanz ein. Es entsteht ein aus Aether krystallisirender Körper — Silberoxyd, Sublimat, Bleizucker u. s. w. sind ohne Wirkung. Uebermangansaures Kali zersetzt es schon in der Kälte. — Bei der Analyse wurden 67,66 C und 5,09 % H erhalten, entsprechend der Formel $C_{27}H_{12}O_8$.

Setzt man das Erythrocentaurin den Sonnenstrahlen aus, so färbt es sich bald lebhaft roth. Es ist dieses eine rein physikalische Umwandlung. Krystallisirt man die gefärbte Substanz bei Lichtabschluss um, so erhält man wieder farblose Krystalle. Auch durch Erhitzen bis nahe zum Schmelzpuncte verschwindet die rothe Farbe. Versuche unter farbigen Gläsern oder gefärbten Flüssigkeiten ergaben, dass nur die brechbarsten Theile des Spectrums die Färbung bewirken.

Das Erythrocentaurin verhält sich demnach wie das *Santonin*. Auch hier wird die Gelbfärbung nur durch die blauen und violetten Strahlen bewirkt. Durch Hitze allein kann aber das gefärbte Santonin nicht wieder in die farblose Modification übergeführt werden.

---

# Ueber das Verhalten einiger Kohlenwasserstoffe in der Hitze.

Von M. Berthelot.

(Compt. rend. 62, 905 u. 947.)

1. *Acetylen.* Das Acetylen wird in der Hitze leicht zersetzt. Erhitzt man das reine Gas in einer mit Quecksilber abgesperrten Retorte bis zum Weichwerden des Glases, so wird fast alles Acetylen zerstört. Nach halbstündigem Erhitzen waren nur noch 3 % vom angewandten Acetylen an Gasen übrig und diese bestanden aus H, mit 3 % $C_2H_2$, 2 % $C_2H_4$ und etwas $C_2H_6$. Die gleichzeitig gebildeten festen und flüssigen Condensationsproducte enthielten einen flüchtigen Kohlenwasserstoff, der *Styrol* zu sein schien, so weit die gebildete kleine Menge Substanz es zu erkennen gestattete. Das andere amorphe Product schien *Metastyrol* zu sein. Ausserdem bildete sich eine Spur Naphtalin und freier Kohlenstoff. Die Bildung des Styrols erklärt sich aus der Gleichung: $4 C_2H_2 = C_8H_8$.

Erhitzt man das Acetylen mit unter Quecksilber abgelöschten Coaks, so wird es fast ebenso schnell zerstört, es bildet sich aber nur freier Wasserstoff. — Eisen bewirkt die Zersetzung des Acetylens schneller und schon bei einer viel niederen Temperatur. — Wasserstoff wird in Freiheit gesetzt und brenzliche Producte, die von denen verschieden sind, welche beim Erhitzen des Acetylens für sich entstehen. — Mengt man das Acetylen mit einem gleichen Volumen N, $CO$, $CH_4$ oder $C_2H_6$, so wird es ebenso, nur langsamer als beim Erhitzen für sich zersetzt. In allen Fällen steht die Menge des zersetzten Acetylens im Verhältniss zur Dauer der Erhitzung. Wasserstoff verhält sich gegen Acetylen wie die anderen Gase. Gleichzeitig bildet sich viel mehr *Aethylen* ($= C_2H_2 + H_2$), als das Acetylen für sich liefert.

*Sumpfgas*, auf die obige Weise 1/4 Stunde lang geglüht, bleibt fast ganz unverändert. Es bildet sich nur eine Spur Acetylen. — *Naphtalin* zeigt nach selbst einstündigem Erhitzen kein Zeichen von Zersetzung. — *Benzol* wird spurenweise zersetzt, unter Bildung von Gasen. Durch eine glühende Porcellanröhre geleitet, zersetzt sich das Benzol zum Theil, unter Bildung eines festen Kohlenwasserstoffs. — *Styrol* (aus Storax) liefert unter diesen Verhältnissen das isomere *Acetylen*, Naphtalin, theerartige Zersetzungsproducte, H und Kohle.

2. *Aethylen* ist in der Hitze etwas weniger beständig als Sumpfgas. Nach einstündigem Erhitzen wurden nur 13 Cc. davon zersetzt. Man erhielt viel $C_2H_6$ und Spuren von Acetylen und theerigen Producten. — Von *Aethylenwasserstoff* $C_2H_6$ wurden auf diese Weise 21 % in *Aethylen* verwandelt. Auch wenn man den Aethylenwasserstoff mit einem Gemenge von CuO und PbO erhitzt, wird, neben etwas Kohlensäure, Aethylen gebildet. — Erhitzt man gleiche Volume *Aethy-*

*len* und *Wasserstoff* in der mehrfach angedeuteten Weise, so bildet sich viel *Aethylenwasserstoff*. Demnach bildet sich bei Dunkelrothgluth zwischen Aethylen, Wasserstoff und Aethylenwasserstoff ein bestimmtes Gleichgewicht. — Erhitzt man gleiche Volume *Acetylen* und *Aethylen*, so verschwinden beide Gase, es bilden sich mehrere Kohlenwasserstoffe, darunter ein flüssiger, sehr flüchtiger $C_4H_6$ (*Crotonylen?*). Brom und Schwefelsäure verbinden sich augenblicklich mit diesem Körper. Derselbe ist aber in ammoniakalischem Kupferchlorür nur wenig löslich. — Erhitzt man *Acetylen* und *Benzol*, so wird das Acetylen rasch zerstört. Es bildet sich H, mit wenig $C_2H_4$ und $C_2H_6$. Das meiste Acetylen bleibt aber mit dem Benzol verbunden, als ein, wie es scheint, neuer, in feinen Nadeln krystallisirender Kohlenwasserstoff, der beim Verdunsten des Benzols zurückbleibt. — *Naphtalin* wirkt unter obigen Umständen noch schneller auf *Acetylen* ein. Es bilden sich nahezu dieselben Gase. — Wie es scheint, vermag sich auch das *Aethylen* nach zweistündigem Erhitzen mit *Benzol* zu verbinden.

Nach diesen Versuchen wirkt das Acetylen bei Dunkelrothglühhitze auf andere Kohlenwasserstoffe nach Art des Wasserstoffs ein. Viele Erscheinungen der trocknen Destillation finden darin eine einfache Erklärung. Da aus dem Acetylen durch eine einfache Condensation Benzol und Styrol hervorgehen, so betrachtet der Verf. das Acetylen als den eigentlichen Ausgangspunct der aromatischen Verbindungen (man vgl. Erlenmeyer d. Zeitschr. N. F. 2, 208. [B.]). Man hat $5(C_2H_2)$-*Naphtalin*, $6(C_2H_2)$-*Diphenylhydrür*, $7(C_2H_2)$-*Dibenzyl*, $8(C_2H_2)$-*Retinolen*. — Vielleicht lassen sich alle diese Substanzen in derselben Weise aus Acetylen bereiten, wie etwa die Homologen des Aethylens aus Aethylen. — Denkt man sich im Innern der Erde freie Alkalimetalle vorhanden, so können durch die Wirkung der Kohlensäure darauf Acetylenverbindungen entstehen, welche bei der Zersetzung durch Wasserdampf Acetylen in Freiheit setzen. Letzteres würde dann durch die gleichzeitige Einwirkung von Wasserstoff und Hitze in complicirtere Kohlenwasserstoffe übergehen und man könnte auf diese Weise die Bildung der natürlich vorkommenden Kohlenwasserstoffe und bituminösen Substanzen erklären.

---

## Ueber Isomerie in den Allylverbindungen.

Von A. Oppenheim.

(Compt. rend. 62, 1085.)

Das *Chlorallyl* $C_3H_5Cl$ ist mit dem *gechlorten Propylen* nur isomer. Ersteres lässt sich leicht durch doppelte Zersetzung aus anderen Allylverbindungen bereiten. Erhitzt man z. B. oxalsaures Allyl

mit einer alkoholischen Chlorcalciumlösung auf 100°, so bildet sich Chlorallyl und oxalsaures Calcium. Leichter gelingt die Darstellung des Chlorallyls, wenn man Jodallyl mit dem gleichen Volumen Alkohol und einem kleinen Ueberschuss an Sublimat versetzt. Das Gemenge erhitzt sich sehr stark. Man lässt anfangs die gebildeten Dämpfe durch einen Kühler zurückfliessen und destillirt dann das Chlorallyl ab. Das Destillat versetzt man mit Wasser und fractionnirt das dadurch abgeschiedene Oel. Erst geht etwas Aether über, dann zwischen 43—50° das Chlorallyl, die letzten Portionen scheinen Aethylallyl-Aether zu enthalten. Es finden daher neben der Hauptzersetzung noch folgende Nebenreactionen statt:

$$C_3H_5Cl + C_2H_6O = (C_3H_5)(C_2H_5)O + HCl$$
$$HCl + C_2H_6O = C_2H_5Cl + H_2O \text{ und}$$
$$C_2H_5Cl + C_2H_6O = (C_2H_5)_2O + HCl.$$

Aus der Hauptmenge des Destillates lässt sich leicht zwischen 44—45° siedendes *Chlorallyl* gewinnen. Das spec. Gew. desselben bei 0° ist = 0,934. Nach Friedel siedet *gechlortes Propylen* bei 25,5° und sein spec. Gew. bei 0° ist = 0,9307.

Behandelt man *gechlortes Propylen* mit Natriumalkoholat, so liefert es bekanntlich Allylen. Das *Chlorallyl* geht unter diesen Umständen in Allyläthyl-Aether über. — In den Allylverbindungen ist der Wasserstoff viel inniger mit dem Kohlenstoff verbunden, als in den Propylenverbindungen. Leitet man z. B. Jodallyl durch ein glühendes Rohr, so wird keine Spur Allylen gebildet, sondern nur Aethylen und Propylen. Auch bilden die Allylverbindungen viel leichter Additionsproducte als die Propylenverbindungen.

Die Zersetzung der Alkoholjodide durch Sublimat scheint allgemeiner Anwendung fähig. Der Verf. konnte auf dieselbe Weise Chloramyl und Chloräthyl bereiten. Als er eine alkoholische Jodäthyllösung auf *Cyanquecksilber* einwirken liess, erhielt er nur Blausäure und Aethyloxyd.

---

## Coniferin, ein Glycosid aus dem Cambialsafte der Nadelhölzer.

Von Dr. W. Kubel.

(J. pr. Chem. 97, 243.)

Wird der Cambialsaft der Coniferen (die Flüssigkeit, welche man erhält, wenn zur Zeit der Holzbildung die Bäume gefällt und entrindet werden, das auf der Oberfläche des Holzes zurückbleibende Cambium mittelst Glasscherben abgeschabt und die abgeschabte Masse ausgepresst wird) aufgekocht und die filtrirte klare, süsse und schwach bitterliche Flüssigkeit auf $^1/_5$ ihres Volumens eingedampft, so scheidet sich nach dem Erkalten daraus eine grosse Menge zarter spiessför-

miger Krystalle eines Glycosids ab, welches der Verf. wegen seines allgemeinen Vorkommens in den Coniferen — es wurde gewonnen aus Abico excelsa, pectinata, Pinus Strobus, Cembra, Laryx europaea — *Coniferin* nennt. Durch Abpressen lässt sich der anhängende sehr süss schmeckende Syrup, der einen dem Rohrzucker sehr nahe stehenden Zucker enthält, ziemlich vollständig entfernen. Die noch gelblich gefärbten Krystalle werden wiederholt aus heissem Wasser unter Zusatz von Knochenkohle oder aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt. Das reine Coniferin bildet weisse, seideglänzende, äusserst zarte, scharf zugespitzte Nadeln, seltener tritt es in kleinen warzenförmigen Massen auf, die aus concentrisch gruppirten Spiesschen bestehen. An der Luft verwittert es und verliert bei 100° sein Krystallwasser vollständig. Bei 185° schmilzt es und erstarrt glasig, höher erhitzt bräunt es sich und verkohlt unter Entwicklung von Caramelgeruch. Die Analyse ergab die Formel $C_{24}H_{32}O_{12} + 3H_2O$. In kaltem Wasser ist das Coniferin wenig löslich (100 Th. lösen bei gewöhnlicher Temperatur 0,51 Th. wasserfreies Coniferin), in heissem Wasser ist es reichlich, in starkem Alkohol wenig, in Aether nicht löslich. Die wässrige Lösung schmeckt schwach bitter, dreht die Polarisationsebene nach links und giebt mit Bleizucker, Bleiessig, Natronlauge und Eisenchlorid weder Niederschlag noch Färbung. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure scheidet sich ein harzartiger Körper ab, der beim Trocknen dunkler wird, sich in Natronlauge mit gelber Farbe löst und daraus durch Säuren wieder gefällt wird. Gleichzeitig tritt ein höchst angenehmer Vanillegeruch auf und die vom Harz abfiltrirte Flüssigkeit enthält einen nach rechts drehenden, die Fehling'sche Lösung reducirenden Zucker. Concentrirte Schwefelsäure wird durch Coniferin dunkelviolett gefärbt. Auf Zusatz von wenig Wasser zu dieser Lösung entsteht ein Niederschlag, durch welchen die Flüssigkeit indigblau gefärbt erscheint. Das harzige Spaltungsproduct giebt getrocknet mit Schwefelsäure dieselbe Reaction. Concentrirte Salzsäure löst das Coniferin in der Kälte ohne Färbung, beim Erwärmen und Verdampfen tritt jedoch sogleich der intensiv blau gefärbte Niederschlag auf. Durch diese Reaction lässt sich das Coniferin leicht in den Nadelhölzern nachweisen. Es genügt hierzu einen frischen Schnitt mit concentrirter Schwefelsäure zu befeuchten. Das junge Holz und der Bast färben sich violett.

---

## Beitrag zur Kenntniss der Zinnselenide.

Von R. Schneider.

(Pogg. Ann. 127, 624.)

Trägt man zerriebenes rohes Einfachselenzinn, durch Erhitzen eines innigen Gemenges von 3 Th. Zinnfeile und 2 Th. Selen erhalten, in schmelzendes Zinnchlorür ein, so löst es sich theilweise darin auf.

Beim Erkalten krystallisirt Einfachselenzinn heraus. Zur Gewinnung des krystallinischen Selenzinns löst man den Salzkuchen in verdünnter Salzsäure und schlämmt die Krystallflitter ab.

Auch Selen in schmelzendes wasserfreies Zinnchlorür gebracht, giebt krystallisirtes Selenzinn und Zinnchlorid $2 SnCl_2 + Se = SnSe + SnCl_4$, ebenso verhält sich Schwefel gegen Zinnchlorür und bildet nicht, wie Proust angiebt: $2 SnCl_2 + S_2 = SnS_2 + SnCl_4$. Das krystallisirte Einfach-Selenzinn bildet kleine, glänzende, stahlgraue metallglänzende Prismenblättchen. Sein spec. Gew. ist 5,24 bei 15°. Es giebt mit kochender Salzsäure sehr schwer Selenwasserstoff. Siedende Salpetersäure färbt es vorübergehend an den Rändern roth (Selen) und bildet farblose Zinnsäure in Gestalt des Selenzinns. Königswasser zersetzt es; Ammoniak und nicht zu starke Natronlösung zersetzen es nicht. Schwefel und Selenalkalimetalle lösen es leicht. Es verbrennt sehr schwer beim Rösten an der Luft zu Zinnsäure. Wasserstoff zersetzt es nicht. Jod, trocken oder in Schwefelkohlenstoff gelöst, und Selenzinn erhitzt, geben hauptsächlich rothe, in Schwefelkohlenstoff lösliche Krystalle von Zinnjodid und in Schwefelkohlenstoff unlösliches Zweifachselenzinn: $2 SnSe + 4 J = SnJ_4 + SnSe_2$.

Verfährt man nach folgender Gleichung $SnSe + 4 J = SnJ_4 + Se$, so erhält man neben Zinnchlorid in Schwefelkohlenstoff schwerlösliches Selen. Brom wirkt genau wie das Jod ein, werden aber mehr als 2 Aeq. Brom auf 1 Aeq. Einfachselenzinn angewendet, so wirkt das Brom auf das Selen. Das Zweifach-Selenzinn kann nicht wie das Zweifach-Schwefelzinn dargestellt werden, wahrscheinlich da es sich in der Hitze zersetzt.

Zur Darstellung von Zweifach-Selenzinn reibt man 5 Th. Jod mit 8 bis 10 Th. krystallisirtem Zinnjodid (aus 1 Th. Zinnfeile, 6 Th. Schwefelkohlenstoff und 4 Th. Jod) zusammen. Dies Zinnjodid lässt sich leichter als Jod fein zerreiben und mischen. Dann setzt man hierzu Einfach-Selenzinn, mischt gut und giesst Schwefelkohlenstoff zu und wäscht damit aus. (1 Th. Schwefelkohlenstoff löst 1,45 Th. Zinnjodid.)

Das Zweifach-Selenzinn ist ein dunkelrothbraunes, undeutlich krystallinisches, bei 100° dunkler werdendes Pulver von spec. Gew. 4,85. Wasser und verdünnte Säuren, auch starke kochende Salzsäure greifen es nicht an. Beim Erhitzen mit Salpetersäure wird es allmälig zersetzt, indem selenige Säure in Lösung tritt und Zinnsäure ungelöst bleibt. Königswasser wirkt beim Erwärmen energisch ein und giebt eine vollständige Lösung. Starke Schwefelsäure löst in der Hitze eine nicht unbedeutende Menge von Zweifach-Selenzinn mit schmutzig olivengrüner Farbe; giesst man diese Lösung in viel Wasser, so scheidet sich Selen als rothes Pulver aus, während schwefelsaures Zinnoxyd in Lösung bleibt. Von Kali- und Natronlösung wird es schon in der Kälte blutroth gelöst. Salzsäure fällt aus dieser Lösung das Selenzinn als rothen Niederschlag. Aehnlich verhält sich Ammoniak. Jod und ebenso Brom zersetzen Zweifach-Selenzinn nach folgender Gleichung: $SnSe_2 + 4 J = SnJ_4 + Se_2$.

# Ueber Morindin und Morindon, ein Beitrag zur näheren Kenntniss derselben.

Von W. Stein.

(J. pr. Chem. 97, 234.)

Rochleder's Ansicht, dass das Morindin identisch mit der Ruberythrinsäure und das Morindon identisch mit dem Alizarin sei, ist vor Kurzem von Stenhouse (s. Jahresber. 1864, 543) bestätigt gefunden. Das vom Verf. aus der Wurzelrinde von Morinda citrifolia dargestellte Morindin besass alle Eigenschaften, welche Anderson von ihm anführt, unterschied sich von der Ruberythrinsäure aber durch seine Unlöslichkeit in Aether und dadurch, dass die Baryumverbindung einen Stich in's Violette besass, die dem ruberythrinsauren fehlt; auch die Farbe der Lösung in Kalilauge war eine andere und beim Kochen trat die Veränderung langsamer ein, ohne dass die Farbe des Alizarins dabei zum Vorschein kam. Es steht aber der Ruberythrinsäure jedenfalls sehr nahe und ist ebenfalls ein Glycosid. Es wird nicht blos durch trockene Erhitzung, sondern auch in weingeistiger und wässriger Lösung durch Salzsäure und Salpetersäure gespalten. Der entstehende Spaltungskörper ist nicht krystallisirbar, reducirt alkalische Kupferlösung und zersetzt sich schon beim Trocknen bei 100° unter Bräunung. Durch Erhitzen erhielt der Verf. 45,4 Proc. vom Gewicht des Morindins an Morindon. Schon bei 155°, noch lange bevor das Morindin schmolz, zeigte sich ein schwaches Sublimat, erst bei weiterem Erhitzen bis 230° hatte sich so viel angesammelt, dass es krystallinisch erschien, aber eine Schmelzung des Morindins trat erst von 245° an ein. Auf nassem Wege erreicht man die Spaltung am besten, wenn man das Morindin mit Wasser und Weingeist zu etwa gleichen Volumen unter Zusatz von Salzsäure in einem Kolben mit Kühler so lange (mehre Stunden) kocht, bis eine Probe mit dem 20fachen Volumen Aether geschüttelt, nach einigem Stehen nichts ausscheidet. Beim Erkalten scheidet sich schon der grössere Theil des Morindons mit lebhaft rothgelber Farbe ab. Die Ausbeute betrug 51,2 Proc. Beim Reinigen des Morindons zeigten sich Erscheinungen, welche auf ein Gemenge mehrerer Körper hinwiesen. Im Wesentlichen hat der Verf. Anderson's Angaben über die Eigenschaften des Morindons ebenfalls bestätigt gefunden. Am meisten characteristisch ist die Färbung durch Schwefelsäure. Wird die Lösung in einer Porzellanschale vorgenommen, so erscheint die Farbe zuerst indigblau, dann zeigt sich um dieses Blau ein zinnoberrother Ring, der in der Nähe des Blau in rosa und carmoisin übergeht, nach mehreren Stunden wird die ganze Flüssigkeit purpurroth, zuletzt schmutzig gelb, aber auch in diesem Stadium tritt auf Zusatz von überschüssiger Natronlauge noch dunkelviolette Färbung ein. Alizarin löst sich unter denselben Umständen sofort mit Purpurfarbe in der Schwefelsäure.

Eisenchlorid färbt eine alkoholische Morindonlösung schwarzgrün, eine Alizarinlösung rothbraun. — Salpetersäure von gewöhnlicher Stärke färbte sich beim Erhitzen mit Morindon zuerst braunroth, endlich blassgelb und hinterliess beim Verdunsten 22,5 Proc. eines festen gelb- bis braunrothen Rückstandes, der beim Erhitzen ein krystallinisches Sublimat gab, allein dieses bestand nicht aus Phtalsäure, sondern war Oxalsäure. Das vom Verf. erhaltene Morindon ist demnach nicht identisch mit Alizarin, obgleich es ihm in seinen Eigenschaften sehr nahe steht. Es ist indess nicht unmöglich, dass neben Morindon Alizarin auftreten kann und Stenhouse und Stokes wirklich Alizarin vor sich gehabt haben. Die optische Prüfung, welche der Verf. ebenfalls ausführte, stimmte damit ganz überein. In alkoholischer oder ätherischer Lösung absorbirte Morindon Violett, Blau und Grün bis nahe zur Fraunhofer'schen Linie *b'*, Alizarin dagegen bis über die Linie *E* hinaus. In Natron gelöst zeigten Morindon und Alizarin dieselben Absorptionsstreifen bei *B* im Roth und bei *E* im Grün, die beim Verdünnen der Lösung schwächer wurden und verschwanden. Die alkoholische Lösung des Morindons gab, mit nicht überschüssigem Barytwasser gefällt, einen tief veilchenblauen Niederschlag, der 45,31 Proc. $BaO$ enthielt. Die Analyse des Morindons gab Zahlen, welche von denen Anderson's bedeutend abweichen, die aber nahezu mit der Formel $C_{14}H_8O_3$ übereinstimmten. — Bei der Analyse des Morindins konnte der Verf. keine übereinstimmenden Zahlen erhalten. Die von Nashold ausgeführten Löslichkeitsbestimmungen ergaben für das Morindin, dass kalter Essigäther $^1/_{2400}$ löste, siedend heiss lösten: Amylalkohol $^1/_{1080}$, Methylalkohol $^1/_{417}$, Aethylalkohol $^1/_{3746}$, 80 proc. Weingeist $^1/_{156}$ (nach dem Erkalten blieb $^1/_{3080}$ gelöst), Wasser $^1/_{270}$ (nach dem Erkalten blieb $^1/_{8095}$ gelöst). Alkalische Kupferlösung wird durch Morindin nicht reducirt.

---

## Beobachtungen über Benzoin.

Von N. Zinin.

(Bull. acad. St. Petersb. 10, 156.)

Bekanntlich gehen *Benzil* und *Benzoin* beim Behandeln mit alkoholischem Kali, ohne Bildung von Nebenproducten, in *benzilsaures Kalium* über:

I. $C_{14}H_{10}O_2 + KHO = C_{14}H_{11}KO_3$

II. $C_{14}H_{12}O_2 + KHO = C_{14}H_{11}KO_3 + H_2$

Beim *Benzoin* (II) wird aber kein Wasserstoff frei, weil die Oxydation auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffs vor sich geht. Der Verf. hat deshalb alkoholisches Kali, *bei Luftabschluss*, auf Benzoin einwirken lassen. 30 Grm. Benzoin wurden in einer ausgezogenen Röhre mit Alkohol (von 93 %) 2 Cent. hoch übergossen, dann wur-

den 10 Grm. Aetzkali, in 30—35 Grm. von demselben Alkohol gelöst, hinzugegeben und endlich noch eine Schicht Alkohol (im Ganzen 60—65 Grm.) darauf gegossen. Duch Kochen der obern Alkoholschicht wurde die Luft ausgetrieben und dann das Rohr zugeschmolzen. Man erhitzt 15 Stunden lang auf 120—130°, oder 5 Stunden lang auf 160—170°. Oeffnet man dann das Rohr unter Wasser, so erfüllt es sich ganz damit, man schüttelt gut um und giesst den Röhreninhalt in das 6 fache Volumen Wasser. Es setzt sich dann ein ölartiger, gelblicher bald krystallinisch erstarrender Körper ab, während sich die Flüssigkeit mit fast ganz farblosen, blättrigen und nadelförmigen Krystallen erfüllt. Nach dem Filtriren der Flüssigkeit blieben 13 Grm. krystallinische Substanz auf dem Filter, welche gröstentheils aus *Hydrobenzoin* bestand, aber auch die von Claus (d. Z. N. F. 2, 129) beschriebenen Nadeln enthielt, welche Letzterer bei der Einwirkung von Natrium auf Bittermandelöl erhielt. Das Papier, womit die Krystalle gepresst waren, hatte etwas ölige Substanz eingesogen, welche den Geruch des Benzylalkohols zeigte. Die von den Krystallen abfiltrirte Flüssigkeit wurde destillirt, wobei nach dem Alkohol noch etwas von den oben erwähnten Nadeln überging. Im Retortenrückstand zeigten sich (bis zu 0,7 Grm.) Krystalle, die in Wasser unlöslich, in Alkohol sehr schwer löslich waren. Diese schuppigen Krystalle wurden nur beobachtet, wenn das Rohr schnell auf eine sehr hohe Temperatur erhitzt war. Aus der wässrigen kalischen Lösung des Destillationsrückstandes fällt Salzsäure 13 Grm. eines in Alkohol löslichen Körpers. Ein Theil davon löste sich in Ammoniak und aus dieser Lösung wurden 8 Grm. *Benzilsäure* erhalten, der stets etwas *Benzoësäure* beigemengt war. Das in Ammoniak Unlösliche erwies sich als ein nadelförmiger Körper, dem etwas von dem nach Benzylalkohol riechenden Oele anhaftete.

Das *Hydrobenzoin* kann von den oben erwähnten Beimengungen durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether gereinigt werden. Der Schmelzpunct wurde bei 136° gefunden, die Analyse führte zur Formel $\Theta_{14}H_{14}\Theta_2$. Mit verdünnter Salpetersäure wurde daraus Benzoin erhalten. Der Körper ist demnach vollkommen identisch mit dem bei der Einwirkung von Zink und Salzsäure auf Bittermandelöl erhaltenen Hydrobenzoin. — Die Zersetzung des Benzoins erfolgt also nach der Gleichung:

$$2\,\Theta_{14}H_{12}\Theta_2 + KH\Theta_3 = \Theta_{14}H_{11}K\Theta_3 + \Theta_{14}H_{14}\Theta_2.$$

Da dem Verf. eine sehr grosse Menge Bittermandelöl zur Verfügung steht, so hofft er noch manche ungelöste Fragen in seinen früheren Arbeiten beantworten zu können. Einstweilen theilt er mit, dass *Benzoin* beim Erhitzen mit *Salzsäure* im zugeschmolzenen Rohr in *Benzil* und einen farblosen Körper zerfällt, der in Alkohol und Aether sehr schwer löslich ist, aus ersterem aber gut krystallisirt erhalten werden kann. — Ueber diesen Körper und die Nitroderivate des Benzils wird der Verf. später berichten.

---

# Ueber die Basicität der Weinsäure.

Von Dr. Kuno Frisch.

(J. pr. Chem. 97, 278.)

Das von Schwarzenberg zuerst dargestellte *weinsaure Wismuth-Kali*, dessen Zusammensetzung $\mathrm{BiK, C_4H_2O_6}$ der Verf. bestätigt fand, zerlegt sich mit Wasser zu einem weissen unlöslichen Pulver, welches sich schwer absetzte. Das Filtrat reagirte sauer, enthielt Weinsäure und Kali, aber keine Spur von Wismuth. Das bei 100° getrocknete Salz hatte die Zusammensetzung $\mathrm{(BiO)K, C_4H_4O_6 + 2(BiO), C_4H_4O_6}$; zwischen 100 und 200° verlor es 3,92 Proc. Wasser und war dann nach der Formel $\mathrm{Bi,K,C_4H_2O_6 + Bi(BiO),C_4H_2O_6}$ zusammengesetzt. — *Weinsaures Uranoxydkali* stellte der Verf. durch Kochen von Weinstein mit frisch gefälltem Uranoxydhydrat dar. Das gelbbraune Filtrat konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden, bei langem Stehen schieden sich einzelne Schuppen und Häutchen ohne krystallinisches Gefüge ab. Die Lösung wurde durch Alkohol vollständig gefällt. Das bei 100° getrocknete Salz verlor beim Erhitzen auf 200° noch 5,63 Proc. Wasser, war dann noch vollständig in Wasser löslich und hatte die Zusammensetzung $\mathrm{(UrO)K, C_4H_4O_6}$. — Das von Erdmann zuerst und später auch von Andern dargestellte *Bleisalz* $\mathrm{Pb_2, C_4H_2O_6}$ erhielt der Verf. durch 8—12stündiges Kochen von neutralem essigsauren Blei mit Weinstein, wobei es sich unter Entwicklung von Essigsäure als ein schweres, krystallinisches, rein weisses Pulver absetzte. Es war völlig unlöslich in Wasser, Essigsäure, weinsaurem Ammoniak und andern Ammoniaksalzen, leicht löslich in Kalilauge und Salpetersäure. Als bei der Darstellung dieses Salzes nur 3—4 Stunden gekocht wurde, erhielt der Verf. ein weniger schweres, in Wasser, Essigsäure und Ammoniaksalzen ebenfalls vollständig unlösliches Salz $\mathrm{Pb_3(C_4H_3O_6)_2}$. — Ein *Zinksalz* von der Formel $\mathrm{Zn_2,C_4H_2O_6}$ erhielt der Verf. durch längeres Kochen von Weinsäure, Zink und Kalilauge. Beim nachherigen Neutralisiren mit Salpetersäure schied sich das Salz aus, welches abermals in Kalilauge gelöst, durch vorsichtiges Neutralisiren mit Salpetersäure wieder gefällt, ausgewaschen und getrocknet wurde. Es war völlig unlöslich in Wasser, Weinsäure, Salmiak und salpetersaurem Ammoniak, aber leicht löslich in Kalilauge und Mineralsäuren. Bei 100° getrocknet, hält es $\mathrm{^1/_2 H_2O}$ zurück. Durch stundenlanges Kochen von Weinsäurelösung mit Zink wurde nur das gewöhnliche Zinksalz $\mathrm{Zn, C_4H_4O_6}$ erhalten. — Versuche, die vierbasisch weinsauren Baryt- und Kalksalze darzustellen, blieben erfolglos. Durch längeres Kochen von überschüssigem essigsaurem Baryt oder Kalk mit Weinstein oder einer mit Ammoniak übersättigten Weinsäurelösung wurden nur die zweibasischen Salze $\mathrm{Ba, C_4H_4O_6}$ und $\mathrm{Ca, C_4H_4O_6}$ erhalten. Beide Salze halten bei 120—150° getrocknet $\mathrm{^1/_2 H_2O}$ zurück, welches ohne Zer-

setzung der Salze nicht entfernt werden kann, da diese selbst sich schon bei 150—160° bräunen. Der Aggregatzustand der beiden auf diese Weise dargestellten Salze ist wahrscheinlich durch das lange Sieden ein anderer geworden, denn sie verhalten sich gegen Lösungsmittel anders als die auf kaltem Wege bereiteten Salze. Sie sind in Essigsäure, Chlorammonium, salpetersaurem Ammoniak und kalter Weinsäure unlöslich und das Barytsalz auch in heisser Weinsäure. — Versuche, um das Verhalten des Eisenoxyds gegen Weinsäure zu ermitteln, scheiterten an der leichten Reducirbarkeit des Eisenoxyds durch die Säure. Bei mehrtägiger Digestion von Eisenoxydhydrat mit Weinstein und Wasser bei gelinder Wärme und nachherigem Verdunsten schieden sich schwarzbraune Schuppen ab, die nach dem Trocknen bei 100° noch in Wasser löslich waren. Bei 150° verlor das Salz noch Wasser, aber es trat zugleich eine Reduction und theilweise Zersetzung unter Kohlensäureentwicklung ein. Mit Kupfer und Quecksilber konnte der Verf. ebenso wenig wie mit Kalk und Baryt Salze erhalten, in denen mehr als zwei Wasserstoffatome der Weinsäure durch Metalle ersetzt sind; aber die vorhin beschriebenen Salze lassen keinen Zweifel, dass in der Weinsäure nicht blos 2, sondern auch 3 und 4 Atome Wasserstoff durch Metalle ersetzt werden können.

---

# Ueber Trennung des Kobalts vom Nickel.

Von Dr. H. Fleck.

(J. pr. Chem. 97, 303.)

Versetzt man eine ammoniakalische Kobalt- und Nickellösung mit gelbem Schwefelammonium, verdunstet bis zur Entfernung des freien Ammoniaks und fügt dann Cyankaliumlösung hinzu, so wird das Schwefelkobalt um so weniger gelöst, je länger die ammoniakalische Flüssigkeit vor dem Zusatz von Schwefelammonium an der Luft gestanden hat, je vollständiger also die Bildung der entsprechenden Roseo- oder Purpureokobaltverbindungen erfolgt ist. Dies kann zur qualitativen Nachweisung von Kobalt neben Nickel benutzt werden. Man übersättigt die Lösung der beiden Schwefelmetalle in Königswasser mit Ammoniak, exponirt sie in einer offenen Schale so lange der Luft, als noch Farbenveränderung erfolgt, fügt dann Schwefelammonium hinzu, verdampft im Wasserbade das freie Ammoniak, versetzt nach dem Erkalten mit Cyankaliumlösung (1 Th. Salz in 12 Th. Wasser) und lässt längere Zeit stehen. Bestand der Niederschlag nur aus Schwefelnickel, so erfolgte die Auflösung desselben augenblicklich zu einer hellgelben Flüssigkeit, war Kobalt zugegen, so blieb dieses als $Co_2S_3$ zurück. Eine geringe Menge von noch vorhandenem Kobaltsulfür giebt sich dadurch zu erkennen, dass sich die Cyankaliumlö-

sung intensiv braunroth färbt. Ist nur wenig Kobalt vorhanden, so braucht die ammoniakalische Lösung nur eine halbe Stunde an der Luft zu stehen, bei vorwaltendem Kobaltgehalt ist aber oft mehr als 12 Stunden Zeit erforderlich, die Flüssigkeit muss dann eine dem Burgunder ähnliche Farbe angenommen haben. Ein Zusatz von Ammoniaksalzen beschleunigt die Oxydation ebenso wie das Einleiten von Ozon. Auch zur quantitativen Trennung beider Körper eignet sich diese Methode. Ein Versuch des Verf.'s ergab 49,36 Proc. Kobalt anstatt 50 Proc., ein anderer 0,95 anstatt 1,03 Proc. und ein dritter 98,32 Proc. anstatt 99,05. Der Verf. glaubt, dass die Anwendung dieser Methode besonders dann vortheilhaft sei, wenn es sich um Nachweisung und Bestimmung sehr geringer Kobaltmengen neben grösseren Nickelquantitäten handelt.

---

**Ueber das Vorkommen von Quercetin in Calluna vulgaris. Salisb.** Von Fr. Rochleder. Das Quercetin ist bis jetzt nur in wenigen Pflanzen fertig gebildet vorgefunden worden. Bolley hat in den Früchten von *Hippophaë rhamnoïdes* und *Rhamnus tinctoria*, sowie in dem Holze von *Rhus Cotinus* diesen Körper aufgefunden. In den grünen Theilen von *Calluna vulgaris* ist eine nicht unbedeutende Menge von Quercetin enthalten. Werden die oberirdischen Theile dieser Pflanze zerschnitten, mit Weingeist ausgekocht und der Auszug zum Erkalten gestellt, so scheidet sich eine grosse Menge von wachsartigen Körpern ab, von denen später die Rede sein wird. Wird das vom Wachse abfiltrirte Decoct im Wasserbade abdestillirt, um den Weingeist zu verjagen, so scheidet sich aus dem wässrigen Rückstande der Destillation etwas Quercetin, gemengt mit wachsartigen und fetten Substanzen ab, während die Hauptmenge des Quercetin, mit Hülfe der übrigen Bestandtheile, in Wasser gelöst erhalten wird. Durch Schütteln mit Aether wird das Quercetin ausgezogen, der Aether abdestillirt und der Rückstand zur Krystallisation gestellt. Nach kurzer Zeit ist das Quercetin in mohnsamenartigen Krystallhäufchen, welche von einer dicken Mutterlauge durchtränkt sind, ausgeschieden. Man spült mit Wasser diese Masse aus dem Destillirgefässe, setzt Weingeist zu, erwärmt bis zur vollständigen Lösung und filtrirt diese in ein Gefäss mit Wasser. Das Quercetin scheidet sich noch etwas unrein ab, wird daher noch einmal durch Lösen in Weingeist und Fällen mit Wasser gereinigt. Zur weitern vollkommenen Reinigung ist das Umkrystallisiren aus heisser Essigsäure anzuempfehlen. Es hat, so dargestellt, alle dem Quercetin zukommenden Eigenschaften, giebt mit Bleizuckerlösung den charakteristischen rothen Niederschlag, mit salpetersaurer Silberlösung die Reductionserscheinung und zeigte, bei 127° C. im Kohlensäurestrom getrocknet, seine Zusammensetzung.

Ob die Blätter von mehreren *Rhododendron* und von *Ledum palustre* fertig gebildetes Quercetin enthalten, wird der Verf. in Kurzem ausgemittelt haben. Aus den Blättern von *Ledum palustre* kann Quercetin erhalten werden, ob es als Quercitrin darin enthalten ist, ist der Verf. eben im Begriff zu bestimmen. Die Gerbsäuren dieser Pflanzen erfordern noch einige Zeit, um ihre Beziehung zum Gerbstoff der Rosskastanie festzustellen.

(Akad. z. Wien 53 [1866].)

---

**Ueber die Abscheidung der Phosphorsäure.** Von Brassier. Der Verf. schlägt folgende Abänderung des Warington'schen Verfahrens zur Trennung der Phosphorsäure von Kalk, Eisen und Thonerde vor. Sie be-

ruht auf der grossen Löslichkeit des phosphorsauren Kalkes in citronensaurem Ammoniak. Die salzsaure Lösung der phosphorsauren Erden wird mit überschüssigem Ammoniak gefällt. Durch tropfenweisen Zusatz von Citronensäure wird der Niederschlag wieder gelöst. Die schwach grünliche, ammoniakalische Flüssigkeit wird mit *Chlormagnesium* gefällt und der Niederschlag in bekannter Weise behandelt. — Der Uebelstand bei diesem Verfahren ist nur, dass dabei die Abwesenheit der *Schwefelsäure* vorausgesetzt wird. Sind in der Lösung mehr als blosse Spuren von Schwefelsäure vorhanden, so fällt der Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia gypshaltig aus. Deshalb muss auch die Fällung der Phosphorsäure mit reinem Chlormagnesium vorgenommen werden. Die Controllversuche des Verf.'s fielen sehr befriedigend aus, nur wurde stets ein kleiner Verlust in der Phosphorsäure erhalten, wenn der Verf. den Kalk nicht vorher abschied. Es erklärt sich dieses aus der nicht unerheblichen Löslichkeit der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia in citronensaurem Ammoniak. Man muss sich daher mit dem Zusatz der Citronensäure auf ein Minimum zu beschränken suchen. (Ann. Chim. phys. [4], 7, 355.)

---

**Ueber die Bestimmung von Phosphor in Eisen und Stahl.** Von John Spiller. Die gewöhnlich ausgeführte Methode der Phosphorsäurebestimmung ist die von Fresenius beschriebene, nach welcher die Lösung des Metalls in Königswasser mit schwefliger Säure zum grössten Theil reducirt, dann mit Ammoniak theilweise neutralisirt und die Phosphorsäure durch Kochen mit essigsaurem Ammoniak ausgefällt wird. Der ausgewaschene Niederschlag wird dann in Salzsäure gelöst, zu der warmen Lösung nach einander Citronensäure, Ammoniak im Ueberschuss und Schwefelammonium gesetzt und in dem Filtrat vom Schwefeleisen nach Verjagung des Schwefelammoniums die Phosphorsäure auf gewöhnliche Weise bestimmt. Diese Methode lässt sich sehr wesentlich vereinfachen. Um die ganze Phosphorsäure mit einer verhältnissmässig kleinen Menge Eisenoxyd zusammen zu erhalten, braucht man nur zu der theilweise reducirten und kalten Lösung wässriges anderthalb kohlensaures Ammoniak zu setzen, bis der zuerst rothe Niederschlag eine grünliche Farbe annimmt. Die ganze Phosphorsäure ist dann in dem Niederschlage. — Beim Fällen darf die Temperatur der Flüssigkeis nicht höher als 21 bis höchstens 24° C. (70–75° F.) sein, sonst hat man Verlust an Phosphorsäure. Ferner ist es gut nach dem Lösen des Eisens in Königswasser einige kleine Stücke festes kohlensaures Ammoniak in die Lösung zu bringen, welche ein Aufbrausen bewirken und dadurch die Austreibung der salpetrigen Dämpfe befördern. Der grosse Ueberschuss an Säure muss dann durch Abdampfen verjagt und die verdünnte Lösung mit Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak neutralisirt werden, bevor das saure schwefligsaure Ammoniak zur Reduction des Eisenchlorids hinzugesetzt wird. Bei der Analyse von Gusseisen, welches viel Silicium enthält, ist es nöthig, noch auf Kieselsäure zu untersuchen und diese aus dem Niederschlage zu entfernen.

(Chem. Soc. J., N. S. 4, 148, May 1866.)

---

**Ueber das Vorkommen einer chininähnlichen Substanz im thierischen Organismus.** Von H. Bence-Jones. Erwärmt man thierische Stoffe mit sehr verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade, neutralisirt die filtrirte Flüssigkeit mit Aetznatron und schüttelt die neutrale Lösung wiederholt mit Aether, so löst sich in dem Aether eine Substanz auf, welche dieselbe Fluorescenz zeigt, wie *Chinin*. Vergleiche und Versuche ergaben, dass von den verschiedenen Bestandtheilen des menschlichen Körpers die Nieren am reichsten an der fluorescirenden Substanz sind.

(Chem. News, 13, 197.)

---

**Eine Modification des Berthelot'schen Versuchs der Bildung von Acetylen bei unvollständiger Verbrennung.** Von Herbert Mc. Leod. Augenscheinlich ist die günstigste Bedingung, um eine unvollständige Verbrennung zu erzielen, die, dass man die Verbrennung gleichsam umkehrt und den Sauerstoff in einem Ueberschuss eines kohlenstoffhaltigen Gases oder Dampfes verbrennt. Um dies zu erreichen, leitet der Verf. Sumpfgas zuerst durch ein gewöhnliches Proberöhrchen und füllt dieses, sobald die Luft ausgetrieben ist, zur Hälfte mit Kupferchlorür und Ammoniak, um das angewandte Gas auf Acetylen zu prüfen und eventuell davon zu befreien. Aus der Proberöhre wird das Gas von oben in eine vertical stehende cylindrische Glasröhre (*A*) geleitet, deren untere Oeffnung durch einen doppelt durchbohrten Kork verschlossen ist. In die eine Durchbohrung ist eine weite Glasröhre (*B*) eingefügt, durch welche man mittelst einer engeren Glasröhre (*C*) Sauerstoffgas in die cylindrische Röhre *A* eintreten lässt. Die zweite Durchbohrung enthält eine gewöhnliche Gasleitungsröhre, durch welche das Gas zuerst in eine kleine Vorlage und dann in ein grösseres Gefäss mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung geleitet wird. Löst man den conischen Kork, mittelst dessen die Röhre *C* in der weitern Röhre *B* befestigt ist, entzündet das hier austretende Sumpfgas und schliesst darauf sofort den Kork wieder, so brennt das Sauerstoffgas in dem Sumpfgase fort und nach wenig Secunden zeigt sich die Bildung des Acetylens durch die Entstehung eines rothen Niederschlags in dem grössern Gefäss mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung. Es ist leicht, auf diese Weise aus Sumpfgas in einer Stunde 1,5 Grm. Acetylenkupfer zu erhalten. Diese Methode kann durch Anwendung von gewöhnlichem, vielleicht noch mit Aetherdampf gesättigtem Kohlengas, anstatt des Sumpfgases und durch Anwendung von atmosphärischer Luft statt des Sauerstoffgases zu einer leichten Darstellungsmethode des Acetylens werden. (Chem. Soc. J., N. S. 4, 151, May 1866.)

---

**Ueber Magnesium.** Von J. A. Wanklyn und E. T. Chapman. Das Magnesium des Handels scheint sehr rein zu sein. Die Verf. bestimmten die Quantität reinen Magnesiums in käuflichem Magnesiumdraht durch Auflösen desselben in verdünnten Säuren und Bestimmung des sich entwickelnden Wasserstoffs. Sie fanden auf diese Weise in 100 Th. Magnesiumdraht 100,19 bis 100,77 Th. reines Magnesium. Die Verf. halten diese Methode für leicht ausführbar und sehr genau, da das Magnesium nächst dem Lithium das niedrigste Aequivalentgewicht hat.

Gegen die Halogene verhält sich das Metall sehr indifferent. Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt eine alkoholische oder ätherische Jodlösung nur sehr wenig darauf ein und selbst bei 100° wird eine Lösung von Jod in Jodmethyl nur sehr langsam davon entfärbt. In flüssiges Brom kann es eingetaucht werden, ohne dass es dadurch angegriffen wird und selbst im Chlorgas verliert es nicht sofort seinen Glanz. Mit Quecksilber bildet es ein mit sehr merkwürdigen Eigenschaften begabtes Amalgam. Um dieses Amalgam zu erhalten, wird das Metall mit Quecksilber bis fast zum Siedepunct des letztern erhitzt. Die Vereinigung findet unter sehr heftiger Reaction statt. Ein Amalgam, welches nur ½ Proc. Magnesium enthält, verliert an der Luft augenblicklich seinen Glanz, schwillt auf, wird beim Befeuchten mit Wasser sehr heiss und zersetzt sehr kräftig das Wasser. Vergleichende Versuche zeigten, dass ein solches Amalgam das Wasser viel rascher zersetzt, als Natriumamalgam, welches dieselbe oder selbst die doppelte Quantität Natrium enthält. Während beim Natrium die wasserzersetzende Kraft durch das Amalgamiren verringert wird, nimmt sie beim Magnesium dadurch bedeutend zu. Diese Beobachtungen stehen meistens im Einklang mit denen von Phipson (diese Zeitschr. N. F. 1, 521), seine Angabe aber, dass das Magnesium sich in der Kälte nicht amalgamire, hat ihren Grund wahrscheinlich darin, dass er sein Metall nicht vorher blank

geputzt hat. Ganz reines Magnesium verbindet sich selbst in der Kälte langsam mit Quecksilber. (Chem. Soc. J., N. S. 4, 141, May 1866.)

---

**Beitrag zur Geschichte der Superjodide organischer Basen.** Von W. A. Tilden. Ebenso wie die jodwasserstoffsauren Salze sehr vieler organischer Basen sich mit Jod vereinigen (s. die frühere Arbeit des Verf.'s diese Zeitschr. N. F. 1, 455), lassen sich auch Verbindungen mit Chlorjod darstellen. Tetraäthylammoniumchlorür wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung mässig erwärmt und eine wässrige Lösung von JCl hinzugefügt. Nach einiger Zeit schieden sich farrenkrautähnliche, dem regulären System angehörende Krystalle von $(C_2H_5)_4NCl_2J$ ab. Diese Verrbindung ist leichter löslich in verdünnter Salzsäure als in Wasser, durch letzteres wird sie zersetzt. Ihre Lösung giebt Reactionen, die vollstandig ähnlich denen des Chlorjods sind. Aus Jodkalium wird Jod abgeschieden, Eisenoxydulsalze werden in Oxydsalze verwandelt, Zink löst sich langsam auf und scheidet Jod ab, welches später wieder verschwindet, Baryt- oder Kalkwasser tropfenweise hinzugesetzt, bewirken ebenfalls ein Freiwerden von Jod. — Salzsaures Triäthylamin bildet, auf dieselbe Weise behandelt, eine in feinen Nadeln krystallisirende Verbindung, die aber so unbeständig ist, dass sie kaum in einem zur Analyse geeigneten Zustand erhalten werden kann. Die am leichtesten rein zu erhaltende dieser Verbindungen ist die des Caffeïns, welche mit der grössten Leichtigkeit Krystalle, dem Anschein nach schiefe rhombische Prismen, bildet von der Zusammensetzung $(C_8H_{10}N_4O_2,H)Cl_2J$. Chinin giebt einen gelben Niederschlag, der aus verdünnter Salzsäure in ausgebildeten Krystallen erhalten werden kann, jedoch nicht ohne sich dunkler zu färben. Seine Lösung giebt die oben beschriebenen Reactionen. (Chem. Soc. J., N. S. 4, 145, May 1866.)

---

**Die Massanalyse.** Ein Handbuch für Chemiker, mit Berücksichtigung der Medicin, Pharmacie, Technologie, Agricultur und Hüttenkunde. Von Dr. N. Gräger. Weimar 1866. Bernhard Friedrich Voigt.

Vorliegendes Werkchen, welches, wie der Herr Verfasser bemerkt, auf den Wunsch einiger Freunde bearbeitet worden ist, hat die Absicht, zur Weiterverbreitung der Massanalyse einen kleinen Beitrag zu liefern. „In Beziehung auf den behandelten Stoff bedarf ihre Herausgabe keiner Apologie. Indem jedoch die Ausführung überall sehr knapp gehalten wurde, wollte man es zu einer bequemen, überall leicht übersichtlichen Anleitung bei massanalytischen Arbeiten gestalten. Aus diesem Grunde sind die abgehandelten Stoffe auch nicht nach Sättigungs-, Reductions-, Oxydations- und Fällungsanalysen, sondern in ihrer gewöhnlichen Reihenfolge, nach ihrem polaren Verhalten gruppirt, während specielle Methoden einiger der wichtigeren Producte des Handels oder sonstiger Vorkommnisse sich anschliessen und ein Entwurf zur Bodenanalyse von Prof. Wolff den Schluss des Ganzen bildet u. s. w.“ Da von dem trefflichen Schwarz'schen Werkchen über Massanalyse seit langer Zeit keine neue Bearbeitung mehr erschienen ist, so glaubten wir in der vor uns liegenden Arbeit des Herrn Gräger einen Ersatz zu erhalten, doch kamen wir bei genauerer Betrachtung zu anderer Ansicht. Die Arbeit geht nicht viel über eine gewöhnliche Compilation hinaus; der Herr Verf. scheint bei der Abfassung nicht die nöthige Ruhe und Muse gehabt zu haben, sonst hätte er wenigstens die zum Theil nicht unerheblichen Irrthümer, bevor er das Werk an das Licht der Welt gesetzt, entfernt. Auf Seite 24 heisst es z. B.: „Ammoniak und Ammoniaksalze wirken nicht auf Chamäleon“, ein Ausspruch, der mit den Angaben von Cloëz und Guignet (Kopp u. Will, Jahresber. 1858, p. 171; Chem. Centralbl. 1858, p. 575, 928) im Widerspruche steht. Nach diesen Chemikern und unseren Beobachtungen wird $KO,Mn_2O_7$ allerdings von

Ammoniak zersetzt. — Bei den Bestimmungsmethoden für Chlorkalk vermissen wir eine eingehendere Betrachtung der Methode Bunsen's. Nach der Angabe des Herrn Verf's darf man zur Zersetzung des Chlorkalks keine Salzsäure anwenden und bei der Titrirung des ausgeschiedenen Jods soll leicht ein kleiner Verlust an Jod stattfinden. Unseren Erfahrungen nach kann man sehr wohl HCl anwenden, auch findet man niemals bei richtiger Manipulation zu wenig Jod (resp. Chlor), sondern eher etwas zuviel. Bunsen selbst, wie auch Wagner, der später über diese Methode wiederholt berichtet (Dingler's pol. Journ. 154, 146; 176, 131) hat und stets sehr gute Resultate erhielt, wandten immer HCl an.

Die Schemata, welche in dem Werkchen angeführt werden, sind vielfach unrichtig. Der Raum dieser Zeitschrift gestattet nicht, alle hier anzuführen, und beschränken wir uns in der Folge nur auf die Mittheilung weniger. Auf Seite 60, wo von der Bestimmung des Jods durch $KO,Mn_2O_7$ die Rede ist, heist es:

$$J + M_2O_7 + 2SO_2 = JO_5 + 2(MnO,SO_3); \text{ demnach: } 7O + 4O = 5O + 8O; \; 11O = 13O!$$

$$5JH + Mn_2O_7 + 12SO_3 = 5JO_5 + 5HO + 12(MnO,SO_3); \text{ demnach: } 7O + 36O = 25O + 5O + 48O; \; 43O = 78O!$$

Schwefelarsen wird auf Seite 77 als AsS bezeichnet mit dem Aeq. 91. Nach welchen Aequivalenten rechnet aber der Herr Verf.? As (Aeq. 75) + S (Aeq. 16) giebt allerdings AsS = 91, nur ist uns ein Schwefelarsen von dieser Zusammensetzung unbekannt. Richtig geschrieben wird das sogenannte Einfach-Schwefelarsen (n. Gr.) $AsS_3$ heissen und sein Aeq. dann 123 sein. Die Formel auf Seite 70: $AsS + 5J + 5HO = AsO_5 + 5HJ + S$ müsste natürlich dann auch etwas verändert werden. Auf Seite 100 wird als Formel für den Psilomelan: $3BaO + 4(Mn_2O_3) + 6HO$ angeführt; dem Herrn Verf. ist es wohl unbekannt, dass dieses Mineral in seiner Zusammensetzung sehr schwankend ist. Rammelsberg glaubt demselben die Formel: $RO,MnO_2 + HO,MnO_2$ (worin RO = BaO,MnO,KO sein kann) zutheilen zu können. Nach andern Angaben (z. B. von Fuchs, List u. A.) existiren wieder Varietäten, deren Formeln von dieser wieder verschieden sind. Wollen wir aber auch für einen Augenblick die obige Formel gelten lassen, so ist uns doch nicht einleuchtend, wie $\frac{4}{3}$ Aeq. Psilomelan mit 5 Aeq. HCl 1 Aeq. Chlor entwickeln, wie dies weiter unten auf Seite 100 gesagt wird. Wir wollen bei der Analyse dieser Bemerkung, ebenso wie der Herr Verf., auf die fremdartigen Beimengungen, welche die Säure neutralisiren, keine Rücksicht nehmen. Es heisst: 200,02 = $\frac{4}{3}$ Aeq. Psilomelan entwickeln mit 5 HCl 1 Aeq. Chlor; hiernach müsste zunächst $\frac{3 \cdot 200{,}02}{4} =$ 150,02 1 Aeq. Psilomelan bedeuten, eine Zahl, die wir nicht herausfinden können; ausserdem entwickelt 1 Aeq. $Mn_2O_3$, wie es in des Verf. Formel angenommen wird, mit 3 Aeq. HCl 1 Aeq. Chlor.

Bei der volumetrischen Bestimmung des Zinks in seinen Erzen heisst es auf Seite 108: „Nach Staedler (soll heissen Stadler) versetzt man die mittelst Königswasser bereitete Auflösung mit Ammoniak im Ueberschuss und hierauf mit einigen Tropfen einer Lösung von salpetersaurem Natron. Es werden hierdurch Pb, Co, Ni, Mn gefällt und der Niederschlag mit NaS fällt dann vollkommen weiss aus. Hätte der Herr Verf. ein wenig überlegt, so würde er gefunden haben, dass salpetersaures Natron hierbei keine Wirkung äussern kann; ein kleiner Versuch hätte ihn zudem vollkommen davon überzeugen können. Der Herr Verf. konnte jedoch nicht wissen, dass es statt salpetersaures Natron phosphorsaures Natron (Zeitschr. f. analyt. Chem. 4, 468) heissen muss, doch hätte man erwarten dürfen, dass dieser Irrthum, der sich durch einen Druckfehler in der Originalmittheilung in verschiedene Zeitschriften eingeschlichen hat, in einem Werkchen nicht noch einmal dem Publicum vorgeführt wird. — Bei der Angabe der volumetrischen Bestimmung des Zinks nach Galetti (und analog auf

Seite 111 beim Kupfer und Seite 113 beim Blei) wird das Schema $2ZnO.SO_3 + 2KCy + FeC = 2KO,SO_3 + Cfy + 2Zn$ angegeben. Es ist hierbei sonderbar (abgesehen davon, dass es FeCy statt FeC heissen muss), dass die Schreibweise für Blutlaugensalz *vor* dem Gleichheitszeichen nach der Berzelius'schen und die des analog zusammengesetzten Ferrocyanzinks nach dem Gleichheitszeichen in der von Gay-Lussac und Liebig eingeführten Formulirung gegeben wird.

Wenden wir uns mehr gegen das Ende des Werkchens, so lesen wir auf Seite 118: „Citronensäure $C_4H_3O_4$. Aeq. 60,0. Krystallisirte Citronensäure $C_4H_3O_4 + CO$. Aeq. 69,0.

Derselbe horrende Irrthum in der falschen Formel und des unrichtigen Aequivalentes der Citronensäure (der Herr Verf. hält die Citronensäure doch wohl nicht für identisch mit der Essigsäure?) wiederholt sich auf derselben Seite in den gegebenen Formeln noch zweimal, ebenso begegnen wir ihm noch einmal auf Seite 153 und 154. Alle angeführten Zahlen, welche sich auf die Titrirung der Citronensäure durch Chamäleon beziehen, sind hiernach unrichtig. — Bei der Titrirung der Gerbsäure (Seite 119) werden die Methoden von Handtke, Mittenzwey und Commaille abgehandelt. Als Formel der Gerbsäure lesen wir $C_{18}H_8O_{12}$. Aeq. 212,0. Für Gallussäure ein einfaches C. Der Herr Verf. meint jedenfalls die Galläpfelgerbsäure, welcher die Formel $C_{54}H_{22}O_{34}$ zukommt. Vielleicht hat der Verf. seine Formel auf folgende Art gefunden: $C_{54}H_{22}O_{34} + 2HO = C_{54}H_{24}O_{36}$ wurde durch 3 getheilt und dann erhalten $C_{18}H_8O_{12}$! Welche Berechtigung hat der Herr Verf. aber für ein solches Verfahren? Dass der Monnier-Löwenthal'schen Methode, welche wiederholt für sehr empfehlenswerth gefunden worden (vgl. F. Gauhe, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1864, 122 ff.; W. Hallwachs, Gewerbebl. f. d. Grossherz. Hessen 1865, Nr. 51 u. 52), mit keiner Silbe gedacht worden ist, ist auffallend, um so mehr, als man von der Methode Handtke's (soweit diese eine volumetrische Methode ist), weiss, dass sie keine übereinstimmenden Resultate liefert. Als neu lesen wir zwar die Bemerkung, dass bei dem „Zufluchtnehmen" zu einer Tüpfeloperation mit Blutlaugensalz, übereinstimmende Resultate erlangt werden.

Auf Seite 127 lesen wir: Traubenzucker $C_{12}H_{12}O + HO$, statt $C_{12}H_{12}O_{12} + 2HO$; auf der folgenden Seite Milchzucker: $C_{12}H_{12}O_{11} + HO$. Aeq. 181,0. Alle angeführten Zahlen für die Bestimmung des Milchzuckers sind unrichtig, da das Aeq. desselben 180 ist.

Das Kapitel über Harn lässt manches zu wünschen übrig, wir bemerken hier nur noch, dass bei der Bestimmung des Harnzuckers vorgeschrieben wird: eine gemessene Menge Harn mit etwas Kalkmilch zu vermischen u. s. w., zu filtriren und dann mit alkalischer Kupferlösung den Zucker zu bestimmen. Was der Kalkzusatz hierbei zu thun hat, wissen wir nicht, gebraucht der Herr Verf. jedoch solchen, so muss er jedenfalls (wenn er sich, wie z. B. hier, auf detaillirte Beschreibung einlässt) auch beifügen, dass der Niederschlag auf dem Filter gehörig durch Auswaschen von dem anhängenden Kalksaccharat zu befreien ist.

Diese verschiedenen Puncte, deren wir noch eine ganze Reihe anführen könnten, mögen unsern obigen Ausspruch rechtfertigen, dass nämlich die Arbeit eine ungründliche, dabei jedoch übersichtliche Zusammenstellung ist.

Papier, Druck, sowie die ganze Ausstattung des Werkchens sind lobenswerth; wir wünschen dem Herrn Verf., dass sein Werkchen eine zweite Auflage erleben möge, und er so Gelegenheit finde, dasselbe noch einmal in den literarischen Schraubstock zu spannen, um mit geschärfter Feile die Unebenheiten und rauhen Ecken zu beseitigen.

Dr. C. D. Braun.

---

# Ueber die Fluorverbindungen des Urans.

Von H. Carrington Bolton.

(Inaugur. Dissert. Berlin 1866.)

*Uranfluorür* $UFl_2$ [1]). Wässrige Flusssäure wirkt auf das grüne Uranoxyd unter beträchtlicher Temperaturerhöhung ein. Es entsteht eine gelbe Lösung und ein unlösliches grünes Pulver, welches sich sehr schwer auswaschen lässt, da es selbst bei Anwendung eines doppelten oder vierfachen Filtrums durch die Poren des Papiers hindurchgeht. Es ist unlöslich in Wasser und wird von verdünnten Säuren kaum angegriffen, selbst concentrirte Salpetersäure löst es nur langsam. Beim Kochen mit Natronlauge wird es unter Abscheidung von schwarzem Uranoxydul und Bildung von Fluornatrium zersetzt. Auf dem Platinblech stark erhitzt, verliert es Fluor und geht ohne zu schmelzen in das grüne Oxyd (Uranoxyd-Oxydul) über. Es ist hygroskopisch, enthält aber kein Wasser. Auf diese Weise ist das Salz schwer in völlig reinem Zustande zu erhalten. Leichter rein erhält man es, wenn man die bei der Einwirkung von Flusssäure auf das grüne Oxyd erhaltene gelbe Lösung (Uranoxyfluorür) so lange mit Zinnchlorür kocht, als noch ein grüner Niederschlag entsteht. Wenn man von Zeit zu Zeit während der Reduction Flusssäure hinzufügt, wird alles Uran ausgefällt. Anstatt der Uranoxyfluorürlösung kann man auch eine Lösung von Uranoxyd-Ammoniak oder kohlensaurem Uranoxyd-Ammoniak in Flusssäure anwenden. Der Niederschlag lässt sich auf dem Filtrum ohne die geringste Schwierigkeit auswaschen. — Auf Uranoxydul wirkt Flusssäure nur sehr langsam unter Bildung des Fluorürs ein, das frisch gefällte Oxydulhydrat wird aber sofort in Fluorür verwandelt. In einer Lösung von Uranchlorür ($UCl_2$) erzeugt Flusssäure einen ausserordentlich voluminösen grünen Niederschlag. — Beim Erhitzen des Fluorürs in trockenem Wasserstoffgas entweicht Flusssäure und es entsteht eine röthliche Masse, die in Wasser ganz unlöslich ist, von Säuren, mit Ausnahme von concentrirter Salpetersäure kaum angegriffen wird und wahrscheinlich ein Subfluorür ist.

*Uranoxyfluorür* $(U\Theta)Fl$. Die bei der Darstellung des Fluorürs resultirende gelbe Lösung giebt dieselben Reactionen, wie die, welche Berzelius durch Auflösen von Uranoxydhydrat in Flusssäure erhielt. Sie krystallisirt nicht und hinterlässt beim Verdunsten eine nahezu weisse, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Masse. Das Salz hält bei 100° Wasser zurück, wird beim Erhitzen in einer verschlossenen Röhre nur theilweise zersetzt und geht beim Erhitzen auf dem Platinblech unter Verlust des Fluors in grünes Oxyd über. Das Salz wurde nicht analysirt.

*Oxyfluoruránkalium* $2(U\Theta)Fl + 3KFl$. Fluorkalium bewirkt in

1) $U = 120$, $Fl = 19$.

einer Lösung von salpetersaurem Uran einen schweren krystallinischen, citrongelben Niederschlag, der durch Auswaschen mit kaltem Wasser und Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt werden kann. Es ist gut, bei der Darstellung des Salzes einen kleinen Ueberschuss von Fluorkalium anzuwenden, da das Salz in salpetersaurem Uran löslich ist. Dasselbe Salz bildet sich beim Auflösen von Uranoxyd-Kali in Flusssäure unter Zusatz von Fluorkalium und ebenfalls wenn man die Lösung des Oxyfluorürs mit Fluorkalium versetzt. Durch Erhitzen von schwefelsaurem Uranoxyd-Kali mit Fluornatrium und trocknem schwefelsauren Natron (als Flussmittel) bei Rothglühhitze bildete sich das Salz nicht. — Beim Erkalten einer heiss gesättigten Lösung scheidet sich das Salz in Krusten von kleinen Krystallen ab, auf denen sich grössere, ausgebildete, dem monoklinen System angehörende Prismen befinden, beim freiwilligen Verdunsten der kalten Lösung bilden sich gut ausgebildete Zwillingskrystalle, die dem tetragonalen Krystallsystem angehören. Ausserdem erhielt der Verf. das Salz einmal zufällig bei niedriger Temperatur in warzigen, völlig kugeligen Concretionen. Es ist wasserfrei, schmilzt beim Erhitzen unter theilweiser Zersetzung zu einer rothen Flüssigkeit, welche beim Erkalten erstarrt und die gelbe Farbe wieder annimmt. Auf dem Platinblech unter freiem Luftzutritt erhitzt verliert es Fluor und hinterlässt eine nicht schmelzbare, in der Hitze carmoisinrothe, beim Erkalten orangegelbe Masse, die aus Uranoxyd-Kali besteht. Siedendes Wasser zersetzt das Salz nicht Die Lösung reagirt schwach sauer und greift Glas selbst bei Siedhitze nicht an. Es ist unlöslich in Alkohol und Aether, ziemlich löslich in kaltem Wasser (100 Th. Wasser von 21° lösen 12,5 Th. Salz), leichter in siedendem. Beim Schmelzen mit kohlensaurem Natron entsteht Uranoxyd-Natron und Fluornatrium. Aus der wässrigen Lösung fällt *Ammoniak, gelbes Uranoxyd-Ammoniak, kohlensaures Natron* und *kohlensaures Ammoniak* zersetzen das Salz selbst beim Sieden nicht, *Chlorbaryum* giebt selbst in verdünnten Lösungen einen voluminösen, sich als krystallinisches Pulver absetzenden Niederschlag; *essigsaures Blei* giebt einen orangegelben, in verdünnten Säuren sehr leicht löslichen Niederschlag, *Chlorcalcium* einen weissen durchsichtigen Niederschlag, Lösungen von *Silber, Kupfer, Quecksilber, Platin* und *Zink* sind ohne Wirkung, *Oxalsäure* und *Ameisensäure* bewirken im directen Sonnenlicht eine grüne Fällung. Beim Erhitzen in Wasserstoff bildet sich unter Entwicklung von Flusssäure eine grüne Masse, die ein Gemisch von Uranfluorür, Uranoxydul und Fluorkalium ist.

*Oxyfluoruranatrium* $2(U\Theta)Fl + NaFl + 4H_2\Theta$. Dieses Salz ist viel schwerer darstellbar, als das Kalisalz. Beim Verdunsten einer Mischung von salpetersaurem Uran und Fluornatrium im Exsiccator bilden sich grosse, sehr schöne monoklinische Prismen, welche die obige Zusammensetzung hatten, aber bei wiederholten Versuchen konnte der Verf. das Salz nicht wieder erhalten. Eine Lösung von Uranoxyd-Natron in Flusssäure liefert beim Verdunsten über Schwefelsäure

ähnliche Krystalle, aber auch hierbei konnte der Verf. nicht die Bedingungen ausfindig machen, unter denen sie sich sicher bilden. Das Salz ist bei weitem nicht so beständig, wie das Kalisalz. Beim Versuch es umzukrystallisiren oder wenn seine Lösung nur erwärmt wurde, krystallisirte Fluornatrium getrennt aus. An trockner Luft verwittert es, beim Erhitzen in einer verschlossenen Röhre verliert es sein Krystallwasser, schmilzt bei höherer Temperatur und verwandelt sich in Uranoxyd-Natron.

*Oxyfluoruranammonium* $2(U\Theta)Fl + NH_4Fl + xH_2\Theta$ (?). Beim Verdunsten einer Lösung von Uranoxyd-Ammoniak in Flusssäure neben Schwefelsäure wurden nur wenige ausgebildete Krystalle erhalten, die in Wasser sehr leicht, weniger in Flusssäure löslich und ganz unlöslich in Alkohol waren. Auf dem Platinblech erhitzt, hinterlässt es das grüne Oxyd. Beim Erhitzen in einer verschlossenen Röhre giebt es zuerst Wasser ab, dann sublimirt Fluorammonium und es bleibt ein Rückstand von Uranoxydoxydul. Das Salz wurde nicht analysirt.

*Oxyfluoruranbaryum* $4(U\Theta)Fl + 3BaFl_2 + 2H_2\Theta$. Auf Zusatz von Chlorbaryum zu der Lösung des Kalisalzes entsteht ein voluminöser citronengelber Niederschlag, der sich allmälig als krystallinisches Pulver absetzt und mit Wasser ausgewaschen werden kann. Wenn bei der Darstellung das Kalisalz nicht ganz frei von Fluorkalium war, enthält der Niederschlag Fluorbaryum, welches nicht zu entfernen ist. Das Salz ist unlöslich in kaltem Wasser, spurweise löslich in heissem, leicht löslich in verdünnten Säuren. Beim Erhitzen in einer verschlossenen Röhre entwickelt sich zuerst Wasser, dann Flusssäure, ohne dass Schmelzung eintritt.

*Uranfluorürkalium* $2(UFl_2) + KFl$. Ameisensäure erzeugt keinen Niederschlag in der Lösung des Oxyfluorurankaliums, aber wenn die angesäuerte Lösung in das directe Sonnenlicht gesetzt wird, beginnt die Zersetzung fast sofort, allmälig entsteht ein grüner Niederschlag und nach hinreichend langer Einwirkung wird die Lösung farblos und enthält nur noch eine Spur von Uran. Der ausgewaschene und bei 100° getrocknete Niederschlag bildet ein grünes, dem Uranfluorür sehr ähnliches Pulver, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, leicht löslich in siedender concentrirter Salzsäure. Von concentrirter Schwefelsäure wird es noch leichter unter Austreibung der Flusssäure zersetzt. Die Lösung enthält schwefelsaures Uranoxydul und schwefelsaures Kali. Auf dem Platinblech erhitzt, schmilzt das Salz und verwandelt sich unter Abgabe von Flusssäure in Uranoxyd-Kali; in einer verschlossenen Röhre erhitzt, giebt es ebenfalls Flusssäure ab, aber der Rückstand besteht aus Uranoxydul, suspendirt in geschmolzenem Fluorkalium. Heisse Natronlauge bildet schwarzes Oxydul. Beim Erhitzen im trocknen Wasserstoffstrom entweicht Flusssäure und es bildet sich an der Oberfläche dasselbe rothe Pulver, welches bei gleicher Behandlung des Fluorürs entsteht.

Oxalsäure zersetzt die Lösung des Oxyfluorurankaliums im directen Sonnenlicht in derselben Weise wie Ameisensäure, aber es ent-

stehen secundäre Zersetzungsproducte. Anfänglich fällt das grüne Uranfluorürkalium, wenn die Zersetzung aber ein bestimmtes Stadium erreicht hat, entsteht ein braunrother Niederschlag, der identisch ist mit dem Uranoxydulhydrat, welches Ebelmen durch Einwirkung der Sonnenstrahlen auf eine Lösung von oxalsaurem Uran erhielt. Da es in verdünnten Säuren leicht löslich ist, lässt es sich von der unlöslichen Fluorverbindung leicht trennen. Während der Zersetzung durch Oxalsäure entwickelte sich eine grosse Menge Kohlensäure. Ein Versuch, die Reduction bei erhöhter Temperatur ohne Hülfe des directen Sonnenlichtes zu bewirken, gelang nicht, denn die mit Ameisensäure versetzte Lösung des Oxyfluorurankaliums wurde beim Erhitzen auf 120° in einer zugeschmolzenen Röhre nicht verändert.

Das dem Oxyfluorür entsprechende Oxychlorür (UΘ)Cl + KCl + 2aq. wurde durch Ameisensäure und Oxalsäure weder im directen Sonnenlicht, noch beim Erhitzen auf 120° reducirt.

*Uranfluorürnatrium* $2(UFl_2) + NaFl$ (?). Eine mit Ameisensäure oder Oxalsäure versetzte Lösung des Oxyfluoruronnatriums wird im directen Sonnenlicht in derselben Weise, wie das Kalisalz zersetzt und auch die Eigenschaften des Niederschlags sind nahezu dieselben, wie bei dem aus dem Kalisalze entstehenden, nur scheint er in Wasser etwas löslich zu sein, da die Flüssigkeit auch nach langem Stehen nicht farblos wird, sondern grün bleibt. Auch schmilzt er auf dem Platinblech nicht, sondern verliert nur Fluor und hinterlässt gelbes Uranoxyd-Natron.

Diese Untersuchung wurde im Göttinger Laboratorium auf Veranlassung von Prof. Wöhler begonnen und im Laboratorium von Prof. Hofmann in Berlin beendigt.

---

## Ueber Schwefelallyl.

Von Dr. E. Ludwig.

(Akd. z. Wien. 53. [1866].)

Zur Darstellung des Wertheim'schen Allyloxyd wurde zunächst aus Jodallyl und Schwefelkalium Schwefelallyl bereitet und in eine weingeistige Lösung von salpetersaurem Silber eingetragen: es entstand sofort ein weisser krystallinischer Niederschlag, dem nur sehr kleine Mengen brauner Flocken folgten, die sich selbst nach mehreren Wochen nicht vermehrten; dabei reagirte die Flüssigkeit schwach sauer.

Der krystallinische Niederschlag wurde wiederholt in heissem Alkohol gelöst und umkrystallisirt.

Von der Silberverbindung wurde nun eine grössere Menge in einem Kolben mit starker Ammoniakflüssigkeit übergossen, wobei sich, wie dies Wertheim angiebt, unter Erwärmung ein nahezu farbloses Oel abschied. Dieses wurde von der darunter stehenden Flüssigkeit abgehoben, mit Wasser wiederholt gewaschen und über geschmolzenes Chlorcalcium in ein gut zu verschliessendes Gefäss gebracht.

Nachdem die Flüssigkeit einige Tage so gestanden, wurde sie vom Chlorcalcium abgegossen und mit dem Thermometer rectificirt; ohne dass früher etwas überging, destillirte zwischen 139° C. und 141° C. fast alles ab. Da der Allyläther nach Hofmann und Cahours bei 82° C. siedet und von den bekannten Allylverbindungen nur das Schwefelallyl den Kochpunct von 140° C. hat, so lag der Gedanke nahe, dass das Destillat Schwefelallyl sei. Einige Tropfen von dem rectificirten Oele wurden mit Salpetersäure oxydirt, die Flüssigkeit stark verdünnt und mit Chlorbaryum versetzt, wodurch sogleich starke Reaction auf Schwefelsäure eintrat. Es war also kein Zweifel mehr, dass das aus dem Silbersalze erhaltene Oel eine Schwefelverbindung sei und dass in dem Silbersalze ebenfalls Schwefel enthalten sein müsse, ein Versuch bestätigte diese Voraussetzung. Wird das Silbersalz erhitzt, so brennt es ab und beim Glühen bleibt ein weisser Rückstand, den man dem Aussehen nach für reines Silber halten muss. Bringt man denselben als Silber in Rechnung, so fallen die Resultate gegenüber den Chlorsilberbestimmungen viel zu hoch aus; es zeigte auch die Auflösung dieses Silbers in Salpetersäure starke Reaction auf Schwefelsäure; und wenn der Glührückstand im Wasserstoffstrome geglüht wird, so färbt sich die Flamme blau und dann erst bleibt reines Silber zurück.

Die vollständige Analyse ergab für die Verbindung die Formel: $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{SN}_2\text{Ag}_2\text{O}_6$.

Das aus dem Silbersalze durch Ammoniak abgeschiedene Oel wurde sogleich nach der Destillation in Kügelchen gefüllt und diese zugeschmolzen, um Oxydation zu verhüten, es erwies sich nach Analyse und Dampfdichtebestimmung als reines Schwefelallyl.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass bei der Einwirkung von Schwefelallyl auf salpetersaures Silber sich ein Molecül des ersteren unmittelbar mit zwei Molecülen des letzteren vereinigt, und dass die dabei entstehende krystallinische Verbindung salpetersaures Silber-Schwefelallyl ist, welches durch die Formel $2\left.\begin{matrix}\text{Ag}\\ \text{NO}_2\end{matrix}\right\}\text{O} + \left.\begin{matrix}\text{C}_3\text{H}_5\\ \text{C}_3\text{H}_5\end{matrix}\right\}\text{S}$ ausgedrückt wird; das durch Ammoniak aus dieser Verbindung abgeschiedene Oel ist reines Schwefelallyl.

Der Irrthum Wertheim's entstand dadurch, dass die Silberbestimmung, wie des Verf. eigene Versuche auch zeigen, wenn nicht im Wasserstoffstrome geglüht wird, immer zu hoch ausfällt, und zwar so, dass sie für die von Wertheim angenommene Formel sehr gut passt, ferner bildet sich stets Schwefelsilber und freie Salpetersäure aus Verunreinigungen des Schwefelallyls, bei der Darstellung der Silberverbindung und geben zu Täuschungen Veranlassung.

Der Verf. hat endlich noch eine von Wertheim dargestellte Menge der salpetersauren Silber-Knoblauchölverbindung analysirt und seine eigenen Versuche bestätigt gefunden.

---

## Ueber das Aethyl-Benzol und Diäthylbenzol.

Von Rudolph Fittig.

*Aethyl-Benzol* $\text{Є}_6H_5,\text{Є}_2H_5$. Die Darstellung dieses Kohlenwasserstoffs geschah auf die von Tollens und mir früher beschriebene Weise. Die Ausbeute ist bei weitem besser, als bei der Darstellung der anderen von mir beschriebenen synthetischen Kohlenwasserstoffe. Bei sorgfältigem Arbeiten erhält man aus 100 Grm. reinem Monobrombenzol etwa 40 Grm. vollständig reines Aethyl-Benzol. Es ist nicht gut, mehr als 100 Grm. Monobrombenzol auf einmal in Arbeit zu nehmen, weil sonst die Reaction, trotz starker Abkühlung von aussen, so heftig wird, dass der Aether und ein Theil des Bromäthyls abdestilliren und als secundäre Producte Benzol und Diphenyl auftreten. Der Siedepunct des Aethyl-Benzols liegt bei 135°, also etwas höher, als er früher von Tollens und mir bei Versuchen mit verhältnissmässig kleinen Mengen beobachtet worden ist.

*Bromäthylbenzol* $\text{Є}_6H_4\begin{cases}\text{Є}_2H_5\\Br\end{cases}$. Gleiche Molecüle Aethylbenzol und Brom wurden unter guter Abkühlung von aussen gemischt. Die Einwirkung begann sofort. Das Gemisch wurde einige Tage sich selbst überlassen, dann mit Natronlauge und Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium entwässert und der fractionirten Destillation unterworfen. Das Product bestand fast ganz aus reinem Bromäthylbenzol. Dieses ist eine farblose, wasserklare Flüssigkeit, die bei 199° constant und ohne Zersetzung siedet.

*Diäthylbenzol* $\text{Є}_6H_4\begin{cases}\text{Є}_2H_5\\\text{Є}_2H_5\end{cases}$. Natrium wirkte auf ein gut abgekühltes, mit wasserfreiem Aether verdünntes Gemisch gleicher Molecüle Bromäthylbenzol und Bromäthyl anfänglich kaum ein. Erst nach mehreren Stunden begann das Metall sich dunkel zu färben und jetzt wurde die Reaction in kurzer Zeit so heftig, dass, trotzdem der Kolben in einem sehr grossen Gefäss mit kaltem Wasser stand, doch ein Theil des Aethers abdestillirte. Das nach Beendigung der Reaction und Entfernung des Aethers erhaltene Product liess sich leicht durch fractionirte Destillation in Aethylbenzol und Diäthylbenzol zerlegen. Die Menge des regenerirten Aethylbenzols war verhältnissmässig gross. — Das reine Diäthylbenzol ist eine farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem, angenehmem, von dem des Benzols ganz verschiedenem Geruch. Es siedet constant bei 178—179° und hat bei 15,5° das spec. Gewicht 0,8707. Rauchende Salpetersäure verwandelt es in eine flüssige Nitroverbindung, auch beim Behandeln mit einem Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure in der Wärme bilden sich anfangs nur dickflüssige Nitroverbindungen, erhält man aber das Gemisch unter zeitweiliger Erneuerung der Salpetersäure in gelindem Sieden, so scheiden sich beim Erkalten grosse Krystalle

ab, die indess keine Nitroverbindung des Kohlenwasserstoffs, sondern eine durch Oxydation gebildete Säure sind. Unter siedendem Wasser schmilzt diese Säure leicht, in vielem heissem Wasser löst sie sich und krystallisirt beim Erkalten in sehr charakteristischen, fächerartig vereinigten Blättchen. — Chromsäure oxydirt das Diäthylbenzol leicht zu einer festen, auch in siedendem Wasser unlöslichen Säure, die alle Eigenschaften der Terephtalsäure besitzt. Daneben entsteht eine sehr geringe Menge einer flüchtigen Säure, die Essigsäure zu sein scheint. Ueber einige andere Derivate des Diäthylbenzols und namentlich über das Verhalten desselben gegen verdünnte Salpetersäure, wobei nach Analogie mit dem Xylol sich wahrscheinlich Aethylbenzoësäure bilden wird, werde ich später berichten.

---

## Ueber die Reductionsproducte der Mekonsäure und ihrer Abkömmlinge.

Von Joseph v. Korff.

(Ann. Ch. Pharm. 138, 191.)

*Hydromekonsäure* $C_7H_{10}O_7$ (?). Diese Säure bildet sich unter Erwärmung, wenn man zu in Wasser vertheilter Mekonsäure allmälig Natriumamalgam einträgt. Wird eine neutralisirte Probe der Flüssigkeit mit Eisenchlorid nicht mehr roth, so neutralisirt man genau mit Essigsäure, filtrirt, fällt mit basisch essigsaurem Blei, dem man noch einige Tropfen Ammoniak zufügt und zerlegt den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff. Beim Verdunsten bleibt die Hydromekonsäure als nicht krystallisirender Syrup zurück. Sie ist leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol und wird aus der alkoholischen Lösung durch Aether in sehr zerfliesslichen Flocken gefällt. Sie reagirt stark sauer, schmeckt herb und säuerlich und zersetzt sich beim Erhitzen, ohne Destillationsproducte zu liefern. Salpetersäure und Brom wirken nicht darauf ein. Sie ist zweibasisch, aber ihre Salze krystallisiren nicht.

*Hydromekonsaures Silber* $C_7H_8Ag_2O_7$ + aq. Weisser körniger Niederschlag, löslich in vielem Wasser, in Ammoniak, Kalilauge, Salpetersäure und auch in einem Ueberschuss der Säure selbst, unlöslich in Alkohol. Die ammoniakalische Lösung giebt beim Erhitzen einen Silberspiegel.

*Hydromekonsaures Blei* $C_7H_8Pb_2O_7$ + $Pb_2O$ + 3 aq. Weisser, amorpher, ziemlich schwerer Niederschlag, den Bleiessig in der annähernd mit Ammoniak neutralisirten Säure hervorbringt, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Ammoniak, löslich im Ueberschuss von Bleiessig und in der Säure selbst, noch leichter löslich in essigsaurem Kali und essigsaurem Natron.

*Hydromekonsaures Baryum* $C_7H_8Ba_2O_7 + 4$ aq. Amorphes, in Wasser leicht, in Alkohol nicht lösliches Pulver.

Jodwasserstoffsäure bewirkt keine Reduction der Mekonsäure, sondern spaltet sie ebenso wie Salzsäure einfach in Kohlensäure und Komensäure. Auf Hydromekonsäure wirkt HJ gar nicht ein. Anilin wirkt beim Erhitzen ebenfalls spaltend auf die Mekonsäure ein, indem sich komensaures Anilin $C_6H_7N,C_6H_4O_5$ bildet, während in der Kälte schön krystallisirendes mekonsaures Anilin $(C_6H_7N)_2,C_7H_4O_7$ entsteht.

*Hydrokomensäure.* Natriumamalgam wird unter Abkühlung so lange zu in Wasser vertheilter Komensäure gebracht, bis eine neutralisirte Probe mit Eisenchlorid nicht mehr roth wird und die gebildete Säure genau so wie die Hydromekonsäure abgeschieden. Sie bildet einen in Wasser leicht löslichen, gelblichen, nicht krystallisirenden Syrup, wird aus ihrer wässrigen Lösung durch Alkohol in zerfliesslichen Flocken gefällt, reagirt stark sauer und zersetzt sich beim Erhitzen vollständig. Das Silbersalz ist ein weisser, amorpher, in Wasser löslicher, in Alkohol unlöslicher Niederschlag, dessen Analyse keine übereinstimmenden Zahlen gab, der aber wahrscheinlich $C_6H_6Ag_2O_5$ ist.

Die Bromkomensäure wird auch sehr leicht zu Hydrokomensäure reducirt und eignet sich sehr gut zur Bereitung derselben.

Pyromekonsäure wird ebenfalls von Natriumamalgam reducirt, allein die dabei entstehende Verbindung ist noch weniger zur Untersuchung geeignet, als die besprochenen.

---

## Ueber Chinasäure.

Von Carl Graebe.

(Ann. Ch. Pharm. 138, 200.)

1. *Verhalten der Chinasäure gegen Phosphorchlorid.* Wird Chinasäure mit 5 Aeq. $PCl_5$ gemengt, so findet in der Kälte kaum Einwirkung statt, bei gelindem Erwärmen aber wird die Masse unter Salzsäureentwicklung flüssig. Bei der Destillation geht zuerst Phosphoroxychlorid, dann bei ungefähr 200⁰ ein stark lichtbrechendes Chlorid und schliesslich bleibt in der Retorte eine leichte, schwammige Kohle. Das Chlorid wurde durch kaltes Wasser nur langsam, durch kochendes Wasser und Alkalien sehr rasch zersetzt, auf Zusatz von Salzsäure zu der alkalischen Lösung schied sich eine etwas gefärbte Säure ab, die durch Sublimation in schönen langen Nadeln erhalten wurde, deren Schmelzpunct aber zwischen 150 und 170⁰ schwankte. Die Analyse zeigte, dass die Säure *Chlorbenzoësäure* war, die etwas Dichlorbenzoësäure beigemengt enthielt, sie konnte durch Ueberführen in das Kalksalz und Entfernen des schwerer löslichen dichlorbenzoë-

sauren Kalks durch wiederholtes Umkrystallisiren rein dargestellt werden und besass dann den Schmelzpunct 154°. Das Kalksalz krystallisirte in büschelförmig gruppirten Nadeln mit 3 Mol. Krystallwasser. — Das aus der Chinasäure entsandene Chlorid ist demnach *Chlorbenzoylchlorid*, gebildet nach der Gleichung:

$$C_7H_6O_3\begin{cases}H_3\\(HO)_3\end{cases} + 5PCl_5 = C_7H_4Cl_2O + 5POCl_3 + 8HCl.$$

Vielleicht bildet sich zuerst ein Chlorid $C_7H_4Cl_2O\begin{cases}H_3\\Cl_3\end{cases}$, welches sich dann weiter in $C_7H_4Cl_2O$ und $3HCl$ spaltet.

2. *Verhalten der Chinasäure gegen Kalihydrat.* Chinasäure wurde mit der 3—4fachen Menge Kalihydrat geschmolzen, bis das heftige Schäumen und das Entweichen von Wasserstoff aufhörte, dann mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und mit Aether geschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb eine braune Krystallmasse, die durch Umkrystallisiren mit Thierkohle gereinigt, in allen ihren Eigenschaften mit *Carbohydrochinonsäure* übereinstimmte. Der Schmelzpunct lag bei 195° (Hesse fand ihn bei 201°). Gegen Kalihydrat verhält sich die Chinasäure mithin gerade so wie gegen Brom. Es entsteht die Carbohydrochinonsäure nach der Gleichung:

$$C_7H_6O_3\begin{cases}H_3\\(HO)_3\end{cases} = C_7H_6O_4 + H_2 + 2H_2O$$

Aus diesen Versuchen zieht der Verf. den Schluss, dass die Chinasäure eine ähnliche Constitution wie das Amylenhydrat habe, d. h., dass sie eine Benzoësäure sei, mit der sich sechs Verwandtschaftseinheiten in loser Weise verbunden haben. Aus dem Verhalten gegen Phosphorchlorid gehe hervor, dass man sie als eine Verbindung ansehen könne, in welcher Oxybenzoësäure mit 3 Atomen Wasserstoff und drei Atomen Hydroxyl (HO) in derselben Art vereinigt sind, wie im Amylenhydrat das Amylen mit einem Atom Wasserstoff und einem Atom Hydroxyl:

$$\underbrace{C_5H_{10}\begin{cases}H\\HO\end{cases}}_{\text{Amylenhydrat.}} \qquad \underbrace{C_7H_6O_3\begin{cases}H_3\\(HO)_3\end{cases}}_{\text{Chinasäure.}}$$

---

## Ueber einige Derivate der Zimmtsäure.

Von Dr. J. van Rossum.

Die zu den nachfolgenden Versuchen benutzte *Zimmtsäure* war in bekannter Weise aus *Storax* dargestellt. Sie enthielt etwas *Benzoësäure*, zu deren Entfernung die rohe Säure an Kalk gebunden wurde. Die Kalksalze kochte ich wiederholt mit Wasser aus, wodurch der leichter lösliche benzoësaure Kalk ausgezogen wurde. Der Rück-

stand lieferte nach dem Zerlegen mit Salzsäure eine Zimmtsäure, die schon nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser völlig rein war. Vielleicht lässt sich die beigemengte Benzoësäure auch schon durch wiederholtes Umkrystallisiren der rohen Zimmtsäure aus Wasser fortschaffen, da letztere bedeutend schwerer löslich ist, als Benzoësäure. Auch die verschiedene Flüchtigkeit der Säuren und ihrer Aether könnte zur Trennung der Benzoësäure von der Zimmtsäure benutzt werden.

*Zimmtsäure-Amid*[1]) $N\left\{\begin{matrix} C_9H_7O \\ H_2 \end{matrix}\right.$. Lässt sich am bequemsten durch Behandeln des *Zimmtsäure-Chlorids* mit concentrirtem Ammoniak darstellen. Der Krystallbrei wird mit kaltem Wasser gewaschen und wiederholt aus siedendem Wasser umkrystallisirt. In kaltem Wasser wenig, leichter in siedendem löslich. Bildet bei langsamem Erkalten glänzend weisse, blättrige Krystalle. In Alkohol löst sich das Amid, namentlich beim Erwärmen, reichlich und krystallisirt daraus in Nadeln. In Aether ist es schwieriger löslich. Geruchlos und von schwach bitterem Geschmack. Schmilzt bei 141,5°. — Beim längeren Kochen mit concentrirter Salzsäure scheint das Amid eine sehr wenig beständige Verbindung zu bilden. — Kocht man die wässrige Lösung des Amids mit *Quecksilberoxyd,* so bildet sich eine weisse, pulvrige, wenig lösliche Verbindung: $(C_9H_8NO)_2Hg$.

*Zimmtsäure-Nitril* $C_7H_7N$. Die Säurenitrile lassen sich sehr leicht durch die Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf die Amide darstellen. Zimmtsäure-Amid wurde deshalb mit der äquivalenten Menge $PCl_5$ erwärmt, das gebildete Phosphoroxychlorid abdestillirt und der Rückstand mit Kalilauge erhitzt. Nach dem Waschen und Trocknen zeigte das Nitril den constanten Siedepunct 254—255°. Es ist leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. In der Kälte krystallisirt es, schmilzt aber schon bei 11°. — In eine, mit wenig Ammoniak versetzte, alkoholische Lösung des Nitrils wurde anhaltend Schwefelwasserstoff eingeleitet und die Flüssigkeit dann auf ein Viertel des Volumens eingedampft. Der ausgeschiedene Niederschlag wurde in siedendem Wasser gelöst und vom unzersetzten Nitril durch Filtration getrennt. Beim Erkalten schieden sich gelbe, blättrige Krystalle aus, die nach dem Trocknen prachtvoll glänzend goldgelb erschienen. Sie waren schwefelhaltig und wahrscheinlich *Thiozimmtsäure-Amid* $N\left\{\begin{matrix} C_9H_7S \\ H_2 \end{matrix}\right.$. Beim Erhitzen entweicht Schwefelwasserstoff. Als eine alkoholische Lösung des Zimmtsäure-Nitrils mit Schwefelammonium versetzt und abgedampft wurde, schied sich etwas Schwefel, viel braunes Harz, aber nur wenig von den gelben Krystallen ab.

*Nitrozimmtsäure.* Nur die höchst concentrirte Salpetersäure, wie man sie durch Destillation der rohen Säure mit dem dreifachen Gewicht Schwefelsäure erhält, wirkt auf die Zimmtsäure nitrirend ein.

---

1) Vergl. Herzog, Arch. f. Pharm. 20, 171. — Cahours, Ann. Ch. Pharm. 70, 43. — Limpricht, Lehrb. d. org. Ch. 962.

Die so bereitete Salpetersäure braucht nicht von den salpetrigen Dämpfen befreit zu sein. Man darf nur nicht zu viel Zimmtsäure auf einmal anwenden und muss für gute Kühlung sorgen.

*Nitrozimmtsäure-Aether.* Entgegen den früheren Beobachtungen gelingt die Darstellung dieses Körpers sehr leicht durch Auflösen von Zimmtsäure-Aether in höchst concentrirter Salpetersäure.

*Amidozimmtsäure-Aether.* Die Reduction des Nitrozimmtsäure-Aethers mit Zinn und Salzsäure geht nur langsam vor sich. Die filtrirte Lösung scheidet beim Verdunsten auf dem Wasserbade farblose Krystalle eines Doppelsalzes von *salzsaurem Amidozimmtsäure-Aether* mit *Zinnchlorür* ab, entsprechend der Formel $2(\text{C}_9H_6(NH_2)(\text{C}_2H_5)\Theta_2.HCl).SnCl_2 + 3H_2\Theta$. — Dieses Doppelsalz zersetzt sich mit der Zeit. Zerlegt man es durch Schwefelwasserstoff, so erhält man Krystelle von *salzsaurem Amidozimmtsäure-Aether.* In der wässrigen Lösung des letzteren erzeugt Ammoniak einen weissen Niederschlag, vielleicht den freien Aether.

Vorstehende Versuche habe ich unter der Leitung des Herrn Prof. Beilstein angestellt.

Göttingen, Juni 1866.

---

## Ueber eine neue Oxydationsstufe des Kupfers.

Von M. Siewert.

(Zeitschr. ges. Naturw. 26, 479.)

Der Verf. fand die von Cl. Winckler (Jahresb. 1863, 275) angegebene Lösung von $Cu_2Cl$ in $NaO.S_2O_2$ nicht so beständig wie Letzterer angiebt. Es entstand stets nach einiger Zeit ein grösserer oder geringerer Niederschlag von Schwefelkupfer. Es wurde deshalb die Lösung von $Cu_2Cl$ in $NaO.S_2O_2$ erst 6—8 Tage lang stehen gelassen, dann filtrirt und mit Ammoniak in starkem Ueberschuss versetzt. Man erhält so rhombische, dunkelblaue Krystalle, mit einem violetten Schein und von schönem Glasglanz. In kaltem Wasser ist dieses Salz kaum löslich, mit Wasser gekocht entweicht Ammoniak, es fallen braune Flocken aus und das Glas bedeckt sich mit einem schwarzen Spiegel. Die filtrirte Flüssigkeit giebt mit Kali einen Niederschlag von $Cu_2O.HO$. Wird aber die filtrirte Flüssigkeit nach dem Erkalten mit Ammoniak versetzt, so erhält man wieder die blauen Krystalle, wenn auch in geringerer Menge. — Das farblose Filtrat von der ursprünglichen Darstellung der blauen Krystalle enthält noch Kupfer. Durch mehr Ammoniak kann eine neue Krystallisation des blauen Salzes erhalten werden. Die längere Zeit an der Luft gestandene Lösung enthält keine Schwefelsäure. — Das blaue Salz löst sich beim Kochen in verdünntem Ammoniak mit blauer Farbe. Die

Lösung in erwärmter verdünnter Salzsäure ist anfangs farblos, wird aber bald gelb, roth, braun und endlich schwarz, indem sich Schwefelkupfer abscheidet. Die Analyse führte zur empirischen Formel $Na_2 N_2H_7Cu_3S_8O_{12}$ [1]). Setzt man $Cu_3 = H_2$, so hat man:

$$\left.\begin{matrix} S_4O_8 \\ Na_2.N_2(H_6.Cu_3) \end{matrix}\right\} \begin{matrix} S_4 \\ O_4 \end{matrix} + 2 \left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O_2 = \left.\begin{matrix} S_4O_8 \\ Na_2K_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} S_4 \\ O_4 \end{matrix} + 2\,NH_3 + \left.\begin{matrix} Cu_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$$

für die Zersetzung des Salzes durch Kali, wobei *Kupferoxyd-Oxydulhydrat* abgeschieden wird. Man erwärmt zu diesem Zweck das feingeriebene Salz mit verdünnter Kalilauge bis zur völligen Zersetzung und wäscht das abgeschiedene *Oxyd-Oxydul* zuerst durch Decantiren mit kaltem Wasser und dann mit Alkohol und Aether. Das frisch dargestellte Präparat löst sich leicht in Salzsäure und durch Kali wird wieder Oxyd-Oxydul gefällt. Nach dem Trocknen im Vacuum ist das Oxyd nicht mehr löslich in kalter verdünnter Salzsäure, beim Kochen tritt offenbar Zersetzung ein. Die Analyse der unter der Luftpumpe getrockneten Verbindung entsprach der Formel $Cu_3O_2.HO$.

Ein Versuch, ein Salz dieses Oxydes etwa durch Lösen von $Cu_2Cl$ in $NaO.S_2O_5$ darzustellen, misslang, da sich $Cu_2Cl$ nicht in dem Salze löste. — Ferner wurde $Cu_2Cl$ in concentrirter NaCl-Lösung gelöst und die filtrirte Flüssigkeit mit überschüssigem Ammoniak versetzt (vergl. Ritthausen, Jahresber. 1853, 374). Nach 12 Stunden hatte sich ein hellblaues Pulver (*a*) abgeschieden. Aus dem Filtrat, das in breiten, flachen Gefässen stehen blieb, war nach 5 Tagen wiederum ein hellblauer Niederschlag (*b*) entstanden. Der Niederschlag (*a*) enthielt, nach dem Trocknen im Vacuum, noch 5,02 % NaCl. Wird dieses in Abrechnung gebracht, so entsprach der Niederschlag der Formel $Cu_4O_3.5HO = Cu_2O.2CuO + 5HO$. — Der Niederschlag (*b*) war der Formel $Cu_5Cl_2 + 10HO$ entsprechend zusammengesetzt $= Cu_4Cl.CuCl + 10HO$.

Eine concentrirte CuCl-Lösung löst in der Siedehitze eine bedeutende Menge $Cu_2Cl$ auf mit dunkelbrauner Farbe. Beim Erkalten scheidet sich unverändertes $Cu_2Cl$ ab. Giebt man genügend NaCl hinzu, so löst sich das $Cu_2Cl$ sehr leicht beim Kochen, Wasser fällt aber aus der filtrirten braunen Lösung wieder $Cu_2Cl$. Verdunstet man die Lösung im Vacuum, so erhält man pulveriges, sogenanntes *braunschweiger Grün*[2]) $CuCl.2CuO + 4HO$. — Es wurden 40 Grm. Krystalle CuCl, 73 Grm. NaCl, 40 Grm. $Cu_2Cl$ zu 60 Cc. kochend gelöst. Beim Erkalten fiel reines $Cu_2Cl$ (20 Grm.) heraus. Das Filtrat enthielt Cu und Cl in dem Verhältniss: $2NaCl + (Cu_2Cl.2CuCl)$

---

1) Schütte (Jahresber. 1856, 403) hat ein solches Salz zuerst erhalten und giebt dafür die Formel $4(NaO.S_2O_2) + 3(Cu_2O.S_2O_2) + CuO.S_2O_2 + 4NH_3$ oder $NaO.S_2O_2 + (CuO.Cu_2O)S_2O_2 + NH_3$. — Peltzer (Jahresber. 1863, 276) hat auf ähnliche Weise ein Salz $Cu_2O.S_2O_2 + CuO.S_2O_2 + 2(NaO.S_2O_2) + 2NH_3$ erhalten. B.

2) Das sogenannte *braunschweiger Grün* ist nach der Formel $CuCl.3CuO + 4HO$ zusammengesetzt. Vergl. auch Ritthausen (Jahresb. 1853, 376). B.

gelöst. Nachdem diese Flüssigkeit 8 Tage lang im zugestöpselten Gefäss gestanden hatte, wurde sie mit dem gleichen Volumen Alkohol gemischt. Auf Zusatz von Aether fiel nun eine braune, ölige Flüssigkeit heraus, in welcher Cu und Cl noch immer in demselben Verhältniss vorhanden waren, nämlich $3\,NaCl + (Cu_2Cl.\,2\,CuCl)$. — Als ein Gemenge von 26 Grm. $CuCl.\,4\,HO$ (1 At.), 26 Grm. $Cu_2Cl$ (1 At.) und 30 Grm. NaCl (2 At.) zu 100 Cc. gelöst, mit Wasser versetzt wurde, fiel $Cu_2Cl$ heraus. Zusatz von starkem Alkohol bewirkte nach 12 Stunden eine Ausscheidung, wesentlich aus NaCl bestehend. Die alkoholische Flüssigkeit mit Aether versetzt, schied eine braune ölige Schicht ab, aus welcher sich Krystalle absetzten. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit enthielt Na, Cu und Cl gelöst im Verhältniss: $5\,NaCl + (Cu_2Cl.\,2\,CuCl)$. Diese braune Flüssigkeit wurde nun in eine Lösung von $NaO.S_2O_2$ getropft. Es schied sich zunächst ein weisser, in überschüssigem $NaO.S_2O_2$ löslicher Körper aus. Der nicht gelöste Theil war amorph, luftbeständig und unter dem Mikroskop gelbdurchscheinend. Er entsprach der Formel $2(NaO.S_2O_2) + 3(Cu_2O.S_2O_2) + 8\,HO + 2\,NaCl$. Er entspricht dem Lenz'schen Salze (Gmelin 3, 434): $2(NaO.S_2O_2) + 3(Cu_2O.S_2O_2) + 5\,HO$, hat nur einen doppelt so hohen Wassergehalt, wenn man sich $2\,NaCl$ durch $2\,HO$ vertreten denkt. Auch war das vorliegende Salz weiss und das Lenz'sche rein citronengelb. Mischt man kalte und concentrirte Lösungen von $CuO.SO_3$ und $NaO.S_2O_2$ im Verhältniss von $6(CuO.SO_3)$ zu $8(NaO.S_2O_2)$ zusammen, um das Doppelsalz nach der Formel zu bilden: $(2\,NaO.S_2O_2 + 3\,Cu_2O.S_2O_2) + 6\,NaO.SO_3 + 3\,NaO.S_4O_5$, so scheidet sich unter Entfärbung erst allmälig die ganze Menge des gelben Doppelsalzes ab. Das Filtrat reagirt stark sauer. Giesst man die Lösungen heiss zusammen, so erhält man ein braunes Pulver. Noch stärker braun ist das Product, wenn man auf $3(CuO.SO_3)$ $4(NaO.S_2O_2)$ nimmt. In heissen Lösungen wird dann nur Schwefelkupfer abgeschieden. Die Zusammensetzung des über Schwefelsäure getrockneten Doppelsalzes fand der Verf. gleich $NaO.S_2O_2 + Cu_2O.S_2O_2 + CuS + 4\,HO$, womit auch die Analysen von Lenz genau übereinstimmen (Lenz hat keine directe Wasserbestimmung ausgeführt, er nahm alles Kupfer als $Cu_2O$ an und berechnete den Verlust als Wasser). Demnach entsteht dieses Salz nach der Gleichung:

$$5(NaO.S_2O_2) + 3(CuO.SO_3) = (Cu_2O.S_2O_2 + NaO.S_2O_2 + CuS) + 3\,NaO.SO_3 + NaO.S_4O_5 + SO_3.$$

Es erklärt sich nun, warum auch bei der Einwirkung von *essigsaurem Kupfer* auf $NaO.S_2O_2$ die vom gelben Salz abfiltrirte Flüssigkeit sauer reagirt und Schwefelsäure enthält.

# Ueber die Einwirkung von Chlor und Brom auf Anissäure.

Von A. Reinecke.

In der Anissäure sind 2 Atome Wasserstoff durch Chlor oder Brom vertretbar, bei weiterer Aufnahme derselben findet ein entsprechendes Zerfallen der Säure statt.

Monochlor- und Monobromanissäure sind schon von Laurent und Cahours dargestellt, sie entstehen schon bei der Einwirkung von Chlor- oder Bromwasser in der Kälte auf Anissäure. Kocht man dagegen Anissäure längere Zeit mit Salzsäure und chlorsaurem Kali unter Hinzufügung von ziemlich viel Wasser, so bekommt man neben Chloranil nur *Dichloranissäure* $C_8H_6Cl_2O_3$. Aus heissem Alkohol krystallisirt dieselbe in grossen glänzenden Nadeln, der Hippursäure ähnlich, während die Monochloranissäure nur in sehr feinen Nadeln krystallisirt. In Wasser ist sie ganz unlöslich, ihr Schmelzpunct liegt bei 196° C.

Dibromanissäure $C_8H_6Br_2O_3$ entsteht bei der Einwirkung von Brom und Wasser auf Anissäure im zugeschmolzenen Rohr bei 120°. Sie ist in ihrem äussern Habitus nicht von der Dichloranissäure zu unterscheiden, sie schmilzt bei 207—208° C. Beide Säuren sublimiren unzersetzt in schönen langen Nadeln. In concentrirter Salpetersäure lösen sie sich beim Erwärmen ohne Zersetzung und krystallisiren beim Erkalten wieder aus, während die Säuren, in denen nur 1 At. Wasserstoff substituirt ist, leicht ein zweites Atom gegen $NO_2$ austauschen und auch dabei leicht unter $CO_2$-Ausgabe in nitrirte Chlor-Bromanisole zerfallen. Ein entsprechendes Zerfallen dieser Säuren durch Salpetersäure findet erst nach lange fortgesetztem Kochen statt.

Bei fortgesetzter Einwirkung von Brom und Wasser auf Dibromanissäure verliert letztere Kohlensäure und zerfällt in *Tribromanisol:* $C_8H_6Br_2O_3 + Br_2 = C_7H_5Br_3O + CO_2 + HBr$. Das Tribromanisol ist ein aus siedendem Alkohol in farblosen Nadeln krystallisirender, sehr beständiger Körper, welcher bei 87° schmilzt und in farblosen langen Nadeln sublimirt.

Wirkt noch einmal Brom auf Tribromanisol, so zerfällt dieses vollständig in *Bromanil,* indem wahrscheinlich Brommethyl austritt: $C_7H_5Br_3O + Br_6 + H_2O = C_6Br_4O_2 + CH_3Br + 4HBr$. Ein entsprechendes Zerfallen der Anissäure in Chloranil findet auch bei fortgesetztem Kochen der Säure mit Salzsäure und chlorsaurem Kali statt, es wurde jedoch hierbei die Bildung des Trichloranils als Zwischenstufe nicht bemerkt.

Mit der weitern Untersuchung einiger Derivate dieser Säuren bin ich noch beschäftigt.

---

## Eine neue Bildungsweise der Monobrombenzoesäure.

Von Demselben.

Nach Laurent verbindet sich das Benzamid mit 2 At. Brom zu rothen Krystallen, welche mit Wasser wieder in ihre Bestandtheile zerfallen. Kocht man aber Benzamid mit Brom und Wasser, so kann man leicht eine Zersetzung desselben in Brombenzoësäure und Bromammonium bewirken: $\text{Є}_7H_7N\text{Θ} + H_2\text{Θ} + Br_2 = \text{Є}_7H_5Br\text{Θ}_2 + NH_4Br$. Die erhaltene Säure scheint aber ein Gemisch von 2 isomeren Säuren zu sein, nach wiederholten Umkrystallisirungen stieg der Schmelzpunct von anfänglich 149° C. bis nahe an 200°, ich werde daher diese Versuche genauer wiederholen.

Die oben genannte Reaction schien ein bequemes Mittel abzugeben, um stufenweise zu den höher gebromten Verbindungen überzugehen[1]). Aber die Amide der Benzoësäure, in denen schon Wasserstoff vertreten ist, zerfallen sofort in Berührung mit wässrigem Brom in Stickgas und die entsprechende Säure. Anisamid, sowie Salicylaminsäure geben mit Brom schön krystallisirte Verbindungen, welche ich später beschreiben werde.

Utrecht, d. 2. Juni 1866.

---

## Ueber abnorme Dampfdichten.

Von A. Würtz.

(Compt. rend. 62, 1182.)

Im Anschluss an seine frühere Mittheilung (d. Zeitschr. N. F. 1, 390) stellt der Verf. die bei verschiedenen Temperaturen beobachteten Dampfdichtebestimmungen der Verbindungen der Kohlenwasserstoffe (Amylen, Butylen) mit Wasserstoffsäuren zusammen. (Vergl. Ann. Ch. Pharm. 129, 368; Jahresber. 1864, 499.) Er fügt den bekannten noch neuere Bestimmungen hinzu:

| $\text{Є}_5H_{10}.HJ$ (Siedep. 130°). | | | $\text{Є}_3H_6.HJ$ (Siedep. 91°). | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Bei 143° | 6,05 | Berech. | Bei 115° | 5,97 | Berech. |
| „ 153,5° | 5,97 | 6,85 | „ 116° | 5,88 | 5,88 |
| „ 168° | 5,88 | | „ 251° | 5,91 | |

1) Die Trennung der höher gebromten Benzoësäuren gelingt nicht durch fractionirte Fällung, auch gelingt es nicht ein reines Endproduct der Einwirkung von Brom auf Benzoësäure zu erhalten, da bei der hohen Temperatur, bei welcher sich $\text{Є}_7H_2Br_4\text{Θ}_2$ bildet, dieselbe auch schon durch fernere Einwirkung von Br in gebromte Benzole zerfällt. Nach wiederholten Versuchen, wobei sich schon viel $\text{Є}_6HBr_5$ und $\text{Є}_6H_2Br_4$ gebildet hatte, enthielt die erhaltene Säure stets ungefähr 70% Br.

Dass diejenigen dieser Körper, welche bei höherer Temperatur eine abnorme Dampfdichte zeigen, hierbei zerfallen, lässt sich in anschaulicher Weise darthun. Lässt man in Röhren, welche mit 40° warmen Quecksilber gefüllt sind, gleiche Volume Amylen und Brom- oder Jodwasserstoff zusammentreten, so verbinden sich Beide unter deutlicher Wärmeentwicklung. Mit Chlorwasserstoff geht die Vereinigung langsamer vor sich. Der Verf. hat nun in einem ähnlichen Apparat, wie ihn H. Deville bei seinen Versuchen mit Salmiakdampf benutzte (Ann. Ch. Pharm. 127, 115), die vorher erhitzten Dämpfe des Amylens und des Bromwasserstoffs in den auf gleicher Temperatur befindlichen Apparat zusammengebracht. Bei 120—130° trat hierbei eine Temperaturerhöhung von 1,5—6°, im Mittel von 4—5° ein, bei 215—225° betrug aber die Temperaturzunahme 0—1,5°, im Mittel 0,5°. Das Bromwasserstoff-Amylen siedet bei 110° und das Zerfallen desselben findet den Dampfdichtebestimmungen zufolge von 185° an statt. Man sieht also, dass unterhalb 185° $Є_5H_{10}$ und HBr sich viel vollständiger verbinden, als oberhalb dieser Temperatur.

---

## Notiz über die Bestandtheile der Wurzelrinde des Apfelbaumes.

Von Dr. Friedrich Rochleder.

(Akd. z. Wien, 53. [1866].)

Wird die Rinde der Wurzel des Apfelbaumes mit Wasser ausgekocht und das Decoct mit Bleizuckerlösung gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und in Wasser vertheilt, so löst sich bei Zusatz von Essigsäure ein beträchtlicher Theil auf, während ein anderer Theil ungelöst bleibt. Wird das Ungelöste auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen und in Wasser vertheilt durch Schwefelwasserstoff zersetzt, das Schwefelblei durch ein Filter entfernt und das Filtrat im Vacuo abdestillirt, bis der Rückstand syrupdick geworden ist, so löst Alkohol einen Theil auf, während Pektin zurückbleibt. Wird die alkoholische Lösung der Destillation im Vacuo unterworfen, bis der Alkohol verjagt ist und der Rückstand über Schwefelsäure in das Vacuum gebracht, so bilden sich Krystalle, die durch Auspressen zwischen Papier und Umkrystallisiren aus Wasser zu reinigen sind. Die Menge dieser Krystalle ist ausserordentlich gering. Die Analyse ergab: $C_{48}H_{30}Θ_{54} = C_{12}H_6O_{12} + 3(C_{12}H_8O_{14})$. Die lufttrockene Substanz muss die Zusammensetzung der Citronsäure gehabt haben, da sie beim Trocknen 6.74 % Wasser verlor. Wenn $4(C_{12}H_8O_{14})$ zu $C_{12}H_6O_{12} + 3(C_{12}H_8O_{14})$ wird, berechnet sich der Wasserverlust auf 6.72 %.

Die essigsaure Lösung des in dem wässerigen Decocte durch Bleizuckerlösung erzeugten Niederschlages giebt auf Zusatz von Blei-

essig einen geringen Niederschlag, der auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen, unter Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt wurde. Die durch ein Filter vom Schwefelblei getrennte Flüssigkeit im Vacuo über Schwefelsäure bis zur Honigsdicke verdunstet, gab den früher besprochenen ähnliche Krystalle in einer äusserst geringen Menge.

Die Flüssigkeit, welche von dem durch Bleiessig erzeugten Niederschlage abfiltrirt war, gab auf Zusatz von Ammoniak eine häufige Fällung. Auf einem Filter mit Wasser gewaschen und in Wasser vertheilt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, erhielt man nach Entfernung des Schwefelbleies eine Flüssigkeit, die im Vacuo abdestillirt wurde, bis der Rückstand Syrupsconsistenz zeigte. Ueber Schwefelsäure ins Vacuum gebracht, bildeten sich alsbald Krystalle, welche beim Verbrennen eine bedeutende Menge Kalk zurückliessen. Durch Umkrystallisiren aus Wasser wurden sie gereinigt. Ihre Lösung in Wasser mit Salzsäure versetzt gab einen reichlichen Niederschlag von Phloretin, während Chlorcalcium gelöst blieb.

Die von der Kalkverbindung des Phloretin abfiltrirte, syrupdicke Mutterlauge giebt mit Schwefelammonium einen Niederschlag, der zwischen Papier gepresst und in essigsäurehaltigem Wasser gelöst wird. Die von einigen schmutzig graubraunen Flocken abfiltrirte, zur Vertreibung des Schwefelwasserstoffes erwärmte und mit Bleizuckerlösung versetzte Flüssigkeit giebt einen Niederschlag, der auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen und in Wasser vertheilt durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit enthält den Gerbstoff gelöst. Schon Buchner machte darauf aufmerksam, dass das Extractum *Pyri Mali*, das heisst der Verdampfungsrückstand des Decoctes der Apfelbaumwurzelrinde nach Abscheidung des Phloridzin eine eigenthümliche Modification des Gerbstoffes enthalte, ebenso verschieden von dem Gerbstoffe der Galläpfel als von dem Gerbstoffe des Catechu. Fünf Jahre später (1844) hat Heumann aus dem weingeistigen Extracte der Wurzelrinde des Apfelbaumes durch Wasser den Gerbstoff ausgezogen, der die Eisenoxydsalze grün färbt, mit Salzsäure und Schwefelsäure gefällt werden kann und bei dem Digeriren des so enstandenen Niederschlages mit der Säure in eine prächtig rothe Substanz übergeht, welche wenig in Wasser, leicht mit carmoisinrother Farbe in Alkohol löslich ist. Dieser Gerbstoff ist identisch mit dem Gerbstoffe von *Aesculus Hippocastanum*. Es ist offenbar das Material, aus welchem das Phloretin gebildet wird, welches sich durch ein Plus von $C_4H_4$ in der Zusammensetzung von dem Gerbstoffe unterscheidet und bei seiner Spaltung wie der besagte Gerbstoff Phloroglucin liefert. Eine mit der Salicylsäure homologe Säure entsteht bei dem Phloretin, die Protocatechusäure dagegen aus dem Gerbstoffe, aus einer Substanz, welche mit der Salicylsäure gleiche Zusammensetzung hat. Die Rinde des Stammes der Apfelbäume enthält einen Stoff, der zum Gelbfärben verwendet werden kann.

---

# Ueber Para-Nitrotoluylsäure und deren Derivate.

Von U. Kreusler.

(Göttinger Nachrichten 1866, 190.)

*Toluol* liefert beim Kochen mit rauchender Salpetersäure die mit der Nitrobenzoësäure isomere *Nitrodracylsäure*. Es war zu erwarten, dass in gleicher Weise aus dem *Xylol* die mit Nitrotoluylsäure isomere *Para-Nitrotoluylsäure* entstehen müsste. Ich veranlasste deshalb schon vor einiger Zeit Herrn Dr. G. Deumelandt das Verhalten des Xylols gegen rauchende Salpetersäure zu untersuchen. Die Versuche ergaben aber, dass sich bei dieser Reaction nicht weniger als *vier* Säuren bilden: *Toluylsäure*, *Terephtalsäure*, *Nitrotoluylsäure* und *Para-Nitrotoluylsäure*, deren Trennung mit grossen Schwierigkeiten verknüpft ist. Zur Reindarstellung der Letzteren wurde deshalb zweckmässiger *Nitroxylol* und *Chromsäure* oxydirt. Nach den Versuchen des Herrn Dr. W. Dammann giebt die Oxydation des Nitrotoluols mit Chromsäure einen sehr bequemen Weg zur Darstellung der Nitrodracylsäure ab und auch im vorliegenden Fall führten die Versuche rasch zum Ziele. Herr U. Kreusler hat auf diese Weise die im Folgenden beschriebenen Resultate erhalten. Als zweckmässigste Mischung ergab sich das Verhältniss: 20 Th. Nitroxylol, 40 Th. doppelt chromsaures Kalium und 55 Th. Schwefelsäure, die mit dem doppelten Volum Wasser verdünnt ist.

Sobald nach längerem Kochen die Lösung grün geworden ist, wird abfiltrirt und die zähe grüne Masse mit überschüssiger Sodalösung destillirt. Dadurch gewinnt man das unangegriffene Nitroxylol wieder. Die Sodalösung wird mit Salzsäure gefällt und der Niederschlag entweder durch Umkrystallisiren aus Wasser, oder durch Fällen der stark verdünnten Lösung des Calciumsalzes gereinigt, bis die abgeschiedene Säure den Schmelzpunct 211° zeigt.

Obgleich die Toluylsäure leicht in Terephtalsäure übergeht, so beobachtet man bei der Darstellung der p-Nitro-Toluylsäure nichts, was auf die Bildung einer Säure von der Formel der Nitro-Terephtalsäure schliessen lassen könnte. Von den beiden Methyl des Nitroxylols $\text{Є}_6H_3(N\Theta_2)\begin{cases}\text{Є}H_3\\ \text{Є}H_3\end{cases}$ wird nur das eine oxydirt. Die Beimengung der rohen p-Nitrotoluylsäure scheint in einer sehr kleinen Menge einer kohlenstoffreicheren Säure zu bestehen.

Die Paranitrotoluylsäure ist in heissem Wasser sehr schwer löslich, in kaltem fast unlöslich. Leicht löst sie sich in Alkohol. Sie schmilzt bei 211°, sublimirt in glänzenden Nadeln oder Blättchen.

Von der isomeren Nitrotoluylsäure unterscheidet sie sich genau in derselben Weise wie Nitrodracylsäure von Nitrobenzoësäure. Die p. Nitrotoluylsäure zeigt einen höheren Schmelpunct und ist in Wasser viel weniger löslich als Nitrotoluylsäure. Umgekehrt sind einige Salze der ersteren viel leichter löslich als die entsprechenden der anderen

Säure. So ist namentlich *p-nitrotoluylsaures Baryum* bedeutend leichter löslich in Wasser als nitrotoluylsaures Baryum.

*p-Nitrotoluylsaures Calcium* $(Є_8H_6NΘ_4)_2Єa + 2H_2Θ$. Schwach gelbe, sternförmig vereinte lange, glasglänzende Prismen. In kaltem Wasser schwer löslich.

*Baryumsalz* $(Є_8H_6NΘ_4)_2Ba + 4H_2O$. In Wasser sehr leicht löslich. Wurde als Aggregat von in einander verfilzten seideglänzenden Nadeln erhalten.

*Magnesiumsalz* $(Є_8H_6NΘ_4)_2Mg + 7H_2Θ$ ist dem Baryumsalz sehr ähnlich, sehr leicht löslich; krystallisirt schwierig.

*Ammoniumsalz* $Є_8H_6(NΘ_2)NH_4Θ_2 + 2H_2Θ$. Strahlig krystallinische weisse Masse. In Wasser äusserst leicht löslich.

*Aethyläther* $Є_8H_6(NΘ_2)(Є_2H_5)Θ_2$. Geruchlos, in kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich, leicht in heissem und daraus in langen farblosen Nadeln krystallisirend. Schmilzt bei 55°.

*Amid* $N\left\{\begin{matrix}Є_8H_6(NΘ_2)Θ\\ H_2.\end{matrix}\right.$ Aus dem *Chlorid* mit Ammoniak erhalten. Lebhaft glänzende, gelblich gefärbte Krystallschuppen, welche bei 150—151° schmelzen. In kaltem Wasser sehr schwer, in heissem ziemlich leicht löslich.

*Para-Amidotoluylsäure* $Є_8H_7(NH_2)Θ_2$. Behandelt man Paranitrotoluylsäure mit Zinn und rauchender Salzsäure, und dampft die filtrirte Lösung ein, so krystallisirt *salzsaure p-Amidotoluylsäure* als in Salzsäure sehr schwer löslich heraus. Eine Doppelverbindung mit Zinnchlorür scheint nicht zu existiren. Schon nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure wird die salzsaure Verbindung vollkommen zinnfrei erhalten. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $Є_8H_9NΘ_2.HCl$. Sie krystallisirt in fast farblosen, ziemlich gut ausgebildeten Krystallen; ist wasserfrei, in Wasser sehr leicht, in verdünnter Salzsäure schwer löslich.

*Salpetersaure Paraamidotoluylsäure* $Є_8H_9NΘ_2HNΘ_3$. Schwach gefärbte lange Prismen. In Wasser sehr leicht löslich.

*Schwefelsaure Paraamidotoluylsäure* $Є_{16}N_2H_{20}SΘ_8 + 2H_2Θ$. Schöne farblose lange Nadeln oder Prismen; in kaltem Wasser schwer löslich, daher auch durch Fällung zu erhalten.

*Paraamidotoluylsäure* $Є_8H_9NΘ_2$. Lange farblose Nadeln, in Wasser und Alkohol leicht löslich. Schmilzt bei 167°.

*Paraamidotoluylsaures Baryum* $(Є_8H_8NΘ_2)_2Ba + 10H_2Θ$. Schwach bräunliche, vollkommen durchsichtige, sehr schön ausgebildete Tafeln. In Wasser sehr leicht löslich.

*Amid der Paraamidotoluylsäure* $Є_8H_{10}N_2Θ + H_2Θ$. Dargestellt durch Reduction des Amids der Nitrosäure mit Schwefelammonium. Bräunliche Krystallmasse, die sich in kaltem Wasser ziemlich schwer aber schon in lauwarmem ausserordentlich leicht löst. Beim Erkalten einer warm gesättigten Lösung scheidet sich das Amid stets in schweren Oeltropfen ab, die erst nach längerer Zeit erstarren. Das wasserfreie Amid schmilzt bei 115°.

*Para-Azoamidotoluylsäure.* Durch Einwirken von salpetriger Säure auf eine alkoholische Lösung von p-Amidotoluylsäure erhalten. Orangegelbes, unlösliches Pulver. Zerfällt beim Kochen mit concentrirter Salzsäure in p-Amidotoluylsäure und in *Para-Chlortoluylsäure* $C_8H_7ClO_2$. Letztere ist weiss, in Wasser äusserst wenig löslich und schmilzt bei 203°. B.

---

## Vorläufige Mittheilungen.

Von Heinrich Ostrop und Robert Otto.

**I. Ueber eine neue und einfache Darstellungsweise der benzylschwefligen Säure.** Die benzylschweflige Säure ist von Kalle (Ann. Ch. Pharm. 115, 354; 119, 153) zuerst durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Sulfobenzolchlorür dargestellt worden. Diese Methode ist kostbar und liefert geringe Ausbeute. Einfacher erhält man die Säure durch *Einwirkung von Natriumamalgam auf in wasser- und alkoholfreien Aether gelöstes Sulfobenzolchlorür* und Zersetzung des dabei entstehenden Natriumsalzes mit Salzsäure. Bei Anwendung *völlig* wasser- und alkoholfreien Aethers gewinnt man ²/₃ der theoretischen Ausbeute. Als Nebenproduct entsteht eine geringe Menge eines dicklichen, süsslich riechenden, im Wasser unlöslichen Oeles, welches wahrscheinlich mit der von Kalle bereits beobachteten und für einen *acetonartigen* Körper von der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\SO_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}$ angesprochenen Verbindung identisch ist.

Die nach unserer Methode gewonnene benzylschweflige Säure gleicht in allen Eigenschaften der von Kalle beschriebenen. Ueber die wichtigsten Zersetzungsproducte derselben, sowie über die Zusammensetzung des öligen Körpers werden wir in nächster Zeit ausführliche Mittheilung machen.

**II. Ueber die Einwirkung des Chlors auf Sulfobenzid.** Nach H. Gericke[1]) wird das Sulfobenzid in der Kälte, namentlich im directen Sonnenlichte von Chlor in *Sulfobenzidchlorür* $C_{12}H_{10}SO_2,4Cl$ und dieses durch trockene Destillation oder durch weingeistiges Kali in *Chlorsulfbenzid* $C_{12}H_8Cl_2SO_2$ übergeführt. Um das Verhalten dieser Verbindungen gegen Natriumamalgam kennen zu lernen, haben wir Sulfobenzid auf die von Gericke angegebene Weise mit Chlorgas behandelt. Es ist uns *nicht* gelungen, die von Gericke beschriebenen Verbindungen darzustellen.

---

1) Beiträge zur Kenntniss des Sulfobenzids Inaug. Diss. Göttingen 1866, auch Ann. Ch. Pharm. 100, 207.

Trockenes Chlorgas wirkt auf Sulfobenzid bei *gewöhnlicher Temperatur* und im *zerstreuten Lichte* gar nicht ein, bei *seinem Schmelzpuncte* zerfällt es ohne Nebenproducte in *Chlorbenzol* und *Sulfobenzolchlorür;* im *directen Sonnenlichte* wird es schon *bei gewöhnlicher Temperatur* heftig angegriffen; indem $SO_2$ austritt, entstehen *Chlorderivate des Benzols.*

Das Specielle der Versuche theilen wir demnächst mit.

Greifswald am 12. Juni 1866.

---

## Vorläufige Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium zu Innsbruck.

(Wiener Sitzungsbericht. 1866, 131.)

**I. Ueber Carminsäure.** Von Hlasiwetz u. Grabowsky. Die Untersuchung zeigte, dass diese Verbindung, für welche man mehrere Formeln aufgestellt hatte, ohne über ihre nähere Zusammensetzung etwas Bestimmtes zu wissen, eine *Zuckerverbindung* ist, die beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in ihre näheren Bestandtheile, den Zucker, und einen amorphen Farbstoff, das Carminroth, zerfällt. Carminroth ferner giebt beim Schmelzen mit Kalihydrat das Coccinin, eine in gelben Blättchen krystallisirende Verbindung, die eine Reihe der schönsten und auffälligsten Farbenreactionen giebt.

**II. Ueber Kaffeegerbsäure.** Von Hlasiwetz. Eine neue Untersuchung der *Kaffeegerbsäure* hat ergeben, dass diese Verbindung ein Glukosid ist, ähnlich der Galläpfelsäure, und sich mit Leichtigkeit in einen Zucker und eine neue, schön krystallisirte Säure, die der Verf. Kaffeesäure $C_9H_8O_4$ nennt, die im nächsten Zusammenhange mit der von ihm kürzlich entdeckten Ferulasäure, sowie mit der Protocatechusäure steht, spalten lässt. Die Verhältnisse der sogenannten Viridinsäure, sowie der zuletzt von Mulder beschriebenen Säuren aus dem Kaffee werden nun erst verständlich sein. Mit in die Untersuchung bezogen sind bereits die Chinagerbsäure und die Säuren des Thees. Aus Beiden ist Protocatechusäure darstellbar.

**III. Ueber Paraoxybenzoesäure.** Von Barth. Der Verf. hat Abkömmlinge dieser Säure, die aus der Behandlung derselben mit Jodäthyl, durch Aetherificirung, durch Nitriren, Amidiren und Bromiren hervorgehen, untersucht und fand, dass man die Paraoxybenzoësäure in Protocatechusäure künstlich überführen kann.

---

# Ueber eine Beziehung des Gesetzes der multiplen Proportionen zu dem specifischen Volumen.

Von H. L. Buff.

(Ann. Ch. Pharm. Suppl. 4, 129. [1866].)

Der Verf. verwirft die Annahme von ungesättigten Verbindungen und bedient sich der älteren Anschauung, nach der ein und derselbe Grundstoff verschiedene Werthe (Valenz) besitzen soll und aus dem einen Zustand in den andern überzugehen vermag. Dann ist im Aethylen, wenn man es als ungesättigte Verbindung und zwar z. B. $CHCH_3$ schreibt, das erste Kohlenstoffatom nicht um 2 Werthe ungesättigt, sondern bivalent. Ebenso soll der Kohlenstoff im Cyan bivalent und der Stickstoff desselben einwerthig sein. Der Verf. glaubt nur unter dieser Annahme die Umwandlungen der Cyanverbindungen leicht erklären zu können. Den Einfluss dieser verschiedenen Valenz bei verschiedenen Grundstoffen auf das spec. Vol. sucht nun der Verf. durch folgende Bestimmungen wahrscheinlich zu machen.

*Amylen* $C_5H_{10}$. Es wurde aus Amylalkohol (130—133°) und einem gleichen Gewichtstheil geschmolzenen Chlorzinks erhalten und über Natrium destillirt. Nach dem Verfahren von Kopp ergab sich:

| | Siedep. | spec. Gew. | spec. Vol. |
|---|---|---|---|
| 1. | 30—33° | 0,62434 | 112,118 |
| 2. | — | 0,62335 | 112,298 |
| 3. | (33—)35,5° | 0,62640 | 111,749 |
| 4. | — | 0,62628 | 111,771 |
| 5. | 33—34° | 0,629254 | 111,24 |
| 6. | — | 0,62237 | 112,47 |

*Diallyl* aus Glycerin und Jodphosphor:

| | Siedep. | spec. Gew. | spec. Vol. |
|---|---|---|---|
| 1. | (58—)59,5° | 0,64719 | 126,701 |
| 2. | — | 0,64646 | 126,999 |
| 3. | 58° | 0,64592 | 126,950 |
| 4. | — | 0,64536 | 127,060 |

*Valerylen* $C_5H_8$. Es wurde aus dem bei 37° siedenden Destillat von Amylalkohol und Chlorzink durch Verbinden mit Brom und nachfolgendem Behandeln mit alkoholischer Kalilauge erhalten.

| | Siedep. | spec. Gew. | spec. Vol. |
|---|---|---|---|
| 1. | 41° | 0,65595 | 103,66 |
| 2. | 41° | 0,65844 | 103,27 |
| 3. | 42° | 0,65082 | 104,48 |

*Jodpropyl* $C_3H_7J$. Es wurde aus Glycerin, Phosphor und Jod erhalten.

| | Siedep. | spec. Gew. | spec. Vol. |
|---|---|---|---|
| 1. | 93° | 1,56128 | 108,88 |
| 2. | — | 1,563089 | 108,75 |
| 3. | — | 1,56145 | 108,87 |
| 4. | — | 1,56395 | 108,69 |

*Schwefelkohlenstoff* $CS_2$ (mit Chlorcalcium und Natrium gereinigter).

| | Siedep. | spec. Gew. | spec. Vol. |
|---|---|---|---|
| 1. | 46° | 1,23777 | 61,46 |
| 2. | — | 1,226381 | 61,97 |
| 3. | — | 1,218143 | 62,38 |

*Schwefelsäure-Anhydrid* $SO_3$ (Schmelzpunct im verschlossenen Rohr: 29,5°, Erstarrungspunct 25°).

| | Siedep. | spec. Gew. | spec. Vol. |
|---|---|---|---|
| 1. | 47° | 1,81958 | 43,96 |
| 2. | 47° | 1,8105 | 44,18 |
| 3. | 47° | 1,81010 | 44,19 |

*Phosphorchlorür* $PCl_3$.

| | Siedep. | spec. Gew. | spec. Vol. |
|---|---|---|---|
| 1. | 67° | 1,46859 | 93,62 |
| 2. | — | 1,46881 | 93,61 |
| 3. | — | 1,47631 | 93,13 |

*Phosphoroxychlorid* $POCl_3$.

| | Siedep. | spec. Gew. | spec. Vol. |
|---|---|---|---|
| 1. | 110° | 1,50773 | 101,80 |
| 2. | — | 1,512835 | 101,46 |
| 3. | — | 1,51328 | 101,44 |
| 4. | — | 1,510439 | 101,62 |
| 5. | — | 1,501298 | 102,24 |

Der Verf. bemerkt ferner bei den angeführten Kohlenstoffverbindungen und dem spec. Vol. von Elaylchlorid, $C_2Cl_4$ und zimmtsaurem Aethyl einen freilich innerhalb der Fehlergrenzen fallenden, aber stets in demselben Sinn abweichenden Unterschied von den nach Kopp berechneten Werthen, er scheint ihm zu zeigen, dass der 2-werthige Kohlenstoff ein grösseres spec. Vol. als der 4-werthige besitzt.

| | spec. Vol. bei den Siedep. | | Unterschied | Atome bivalent. C |
|---|---|---|---|---|
| | beobachtet | berechnet | | |
| Zweifach-gechlortes Elayl $C_2H_2Cl_2$ [1] | 79,9 | 78,6 | 1,3 | 1 |
| Chlorkohlenstoff $C_2Cl_4$ [1] | 115,4 | 113,2 | 2,2 | 1 |
| Zimmts. Aethyl $C_{11}H_{12}O_2$ [1] | 211,3 | 207,0 | 4,3 | 1 |
| Amylen $C_5H_{10}$ | 111,24—112,47 | 110 | 1,24—2,47 | 1 |
| Diallyl $C_6H_{10}$ | 126,7—127,0 | 121 | 5,7—6,0 | 2 |
| Valerylen $C_5H_8$ | 103,27—104,88 | 99 | 4,27—5,48 | 2 |
| Jodmethyl $CH_3J$ | 65,4—68,3 | 65,0 | | |
| Jodäthyl $C_2H_5J$ | 85,9—86,4 | 87,0 | | |
| Jodpropyl $C_3H_7J$ | 108,69—108,88 | 109,0 | | |
| Jodamyl $C_5H_{11}J$ | 152,5—158,8 | 153,0 | | |
| $PCl_3$ | 93,1—93,9 | 93,4 | | |
| $PBr_3$ | 108,6 | 109,4 | | |
| $POCl_3$ | 101,4—102,2 | 101,6 | | |

1) Von H. Kopp angegeben.

Für den Schwefel folgert er aus der Bestimmung mit $CS_2$, dass der 2-werthige Schwefel (im Radical CS) 27,8—28,8, der 4-werthige in $SO_2$ 22,6, der 6-werthige in dem $SO_3$ 12,0, dass 3-werthiger Phosphor 25 und 5-werthiger 22 spec. Vol. hat und verwirft die Erklärung dieser Unterschiede aus der verschiedenen Bindung dieser Grundstoffe innerhalb der Verbindungen, wie dies Kopp thut. Auch Verschiedenheiten, die sich zeigen für die spec. Wärme der Grundstoffe, je nachdem sie sich in verschiedenen Verbindungen befinden, glaubt der Verf. auf die verschiedene Valenz der Grundstoffe zurückführen zu müssen. Als Beispiele giebt er folgende Fälle an: die Atomwärme, des rhomb. Schwefels und des Schwefels in den Schwefelmetallen 5,4, in den schwefelsauren Salzen 3,8, für freien Phosphor 5,4, für den Phosphor in pyro- und metaphosphorsauren Salzen 4,2, für Stickstoff in den Ammoniumsalzen und Nitraten 4,3, in den Cyanverbindungen weniger als 7,7.

---

**Ueber das Einölen der Zinkelemente.** Von Zaliwski-Mikorski. Durch diese Operation wird das Amalgamiren der Zinkstücke in der Bunsen'schen Batterie vermieden, auch soll der Strom dadurch länger anhalten. Das Oel wirkt als oxydirbares Mittel. Das Zink darf nicht in das Oel getaucht werden, sondern wird nur damit befeuchtet. Aether und die flüssigen Kohlenwasserstoffe wirken wie Oel. (Compt. rend. 62, 1243.)

---

**Notiz über Quecksilberäthyl.** Von E. T. Chapman. Zur Darstellung des Quecksilberäthyls aus Natriumamalgam bei Gegenwart von Essigäther lässt sich das Bromäthyl ebenso gut wie das Jodäthyl benutzen. Bei der Einwirkung von metallischem Zink auf Bromäthyl konnte der Verf. kein Zinkäthyl erhalten, obgleich sich Bromzink bildete und Gasentwicklung stattfand. Die Gegenwart von Quecksilber befördert sehr die Einwirkung. Natrium zersetzt die alkoholischen Lösungen von Quecksilberäthyl und -methyl unter Abscheidung von Quecksilber. Das Natrium schwimmt anfänglich auf der Flüssigkeit, wird aber rasch amalgamirt, sinkt zu Boden, entwickelt viel Gas und hinterlässt schliesslich einen Quecksilbertropfen.

(Chem. Soc. J., N. S. 4, 150, May 1866.)

---

**Ueber einige Verwendungen des Schwefels.** Von Zaliwski-Mikorski. Vermischt man flüssigen Schwefel mit etwas Theer, so erhält man eine wie Cautschuck verwerthbare Masse. — Löst man Cautschuck in mit Schwefel gesättigtem Schwefelkohlenstoff, so resultirt eine zähe Masse, die vermittelst eines Pinsels auf Holz gestrichen, einen durch concentrirte Schwefelsäure nicht zerstörbaren Firniss liefert. (Compt. rend. 62, 1098.)

---

**Ueber den Farbstoff von Sericographis Mohitli.** Von Thomas. Diese von den Eingeborenen in Mexiko und Indien gegen Ruhr angewandte Pflanze enthält einen Farbstoff, den man durch Ausziehen der frischen Blätter mit Wasser gewinnen kann. Die nach 24 Stunden abgegossene Flüssigkeit wird aufgekocht, filtrirt und zur Trockne verdunstet. Den Rückstand nimmt man in Wasser, filtrirt vom Ungelösten ab und verdunstet wieder. Man erhält einen tiefblauen, amorphen, geruch- und fast geschmaklosen Rückstand, der sich in Wasser leicht löst. Diese Lösung verhält sich gegen Säuren und Basen wie Lackmus. Der Farbstoff scheint sich durch

Oxydation eines in der Pflanze enthaltenen farblosen Bestandtheils zu bilden. Zieht man nämlich die Blätter bei Luftabschluss mit Wasser aus, so erhält man eine trübe grünliche Lösung, die beim Schütteln an der Luft klar und blauviolett wird. Versetzt man die blaue Lösung mit Zinnchlorür, so wird sie farblos und dann grünlich, zugleich scheidet sich ein beträchtlicher flockiger, dunkelgrüner Niederschlag ab. Der Verf. nennt den farblosen, unmittelbaren Bestandtheil *Mohitlin*, den grünen Körper *Mohitlein* und den Farbstoff *Mohitlinsäure*. Letzterer bildet mit Alkalien die blauen Salze. Das Mohitlin ist in allen Theilen der Pflanze enthalten, mit Ausnahme der Blüthen In den Blättern ist am meisten enthalten. Der blaue Farbstoff kann den Lackmus ersetzen. (J. pharm. chim. [4]. 3, 251.)

---

**Ueber die Fette im Zustand der Emulsion.** Von F. Knapp. Die Beobachtungen von Mége-Mouriès (Jahresb. 1864, 809) über die leichte Verseifbarkeit der Fette im emulsirten Zustande, beruhen, wie sich der Verf. durch mikroskopische Beobachtungen überzeugt hat, auf der innigen Berührung zwischen Fett und Lauge, wodurch die Verseifung rasch erfolgt. Wurde eine Fettemulsion durch Zusammenreiben von geschmolzenem Talg und Gummilösung bereitet, so konnte aus der erhaltenen Seife doch kein völlig klarer Seifenleim erhalten werden. Schüttet man Baum- oder Mandelöl auf 20procentige Natronlauge, so bildet sich als Zwischenwand eine stets zunehmende Seifenkruste. — Lässt man eine Lösung von Talg in Aether mit derselben Lauge unter häufigem Umschütteln in der Kälte stehen, so ist schon am 2. Tage alles Fett verseift. Ohne Umschütteln wird nur ein Theil des Talgs zersetzt. Eine Lösung von Talg in Benzol wird aber selbst dann völlig verseift. — Giesst man alkoholische Lösungen von Ricinusöl und Aetznatron zusammen, so erfolgt die Verseifung momentan. Durch Wasser wird kein Ricinusöl abgeschieden. (Polyt. Journ. 180, 309.)

---

**Ueber das Silicium im Gusseisen.** Von E. G. Tosh. Phipson (d. Z. 1866, 251) betrachtet einen Theil des Siliciums (bSi) im Roheisen als kieselsaures Eisen. Da er bei einigen Sorten 3,22 % solchen Siliciums gefunden haben will, so würde hieraus im Roheisen ein Gehalt von 23,46 % Schlacke (kieselsaures Eisen) folgen. Die Ansicht ist daher unstatthaft. Der Verf. hat 3—4 Grm. Roheisen in einem Strome trockenen Chlors erhitzt, wobei ein Theil des Siliciums mit dem Eisen sich als Chlorsilicium verflüchtigte. Der Rückstand, nach dem Verbrennen des Kohlenstoffs, betrug nur 0,3 % und bestand aus Kieselerde und Titansäure. (Chem. News, 13, 217.)

---

**Die Guaningicht der Schweine.** Von R. Virchow. Wiederholt hat der Verf. im Schweinefleisch Concretionen von krystallinischem *Guanin* beobachtet. Es findet sich als Einlagerung in die Substanz der Knorpel und Ligamente am Kniegelenk. Die Nebenumstände machen es wahrscheinlich, dass bei diesem Krankheitsvorgange die Leber erheblich mit betheiligt war. (Virchow's Archiv 35, 358 und 36, 147.)

---

**Ueber die Reduction der Kupfersalze durch Phosphor.** Von Blondlot. Der Verf. hat die längst bekannte Fällbarkeit des Kupfers durch Phosphor (vgl. Wöhler, Ann. Ch. Pharm. 79, 126) neu entdeckt und da seinen Versuchen (dasselbe fand schon Fischer, (1828) Pogg. Ann. 12, 502. B.) zufolge in gleicher Weise nur Hg, Au, Ag und Pt aus ihren Salzen abgeschieden werden, nicht aber Fe, Zn, Ni, Co, As, Sb, Bi und Pb, so empfiehlt er dieses Verhalten zum Nachweis des Kupfers. Die Reduction des Kupfers gelingt nie in einer neutralen, sondern nur in alkalischer oder saurer Lösung. Man bringt kleine, an einem Platindrath oder an dünne Glasstäbe befestigte Phosphorcylinder in die zu untersuchende Flüssigkeit, die man mit Schwefelsäure angesäuert oder mit Ammoniak versetzt hat. Haben sich die Cylinder nach einiger Zeit mit Kupfer oder schwarzem Phos-

phorkupfer bedeckt, so spült man sie mit Wasser ab und taucht sie in die kleinste Menge verdünnter Salpetersäure ein, wodurch sofort alles Kupfer gelöst wird. Man bringt sie dann in die zu untersuchende Flüssigkeit zurück, taucht sie wieder in die Salpetersäure u. s. f., so lange die Phosphorcylinder noch geschwärzt werden. Man verdunstet dann die Salpetersäure und stellt mit dem Rückstand die bekannten Reactionen an. Auf diese Weise wird namentlich bei gerichtlichen Analysen die ganze Menge des Kupfers ohne Verlust gewonnen. (J. pharm. chim. [4]. 3, 246).

---

**Ueber die Darstellung von Sauerstoffgas aus Chlorkalk.** Von F. Stolba. Bei der Darstellung von Sauerstoff nach der Methode von Fleitmann (diese Zeitschr. N. F. 1, 511), durch Einwirkung von Kobaltsuperoxyd auf Chlorkalk, ist eine klare filtrirte Lösung erforderlich, weil eine trübe oder ein Gemenge von Chlorkalk mit Wasser beim Erwärmen sehr schäumt und äusserst leicht übergeht. Die umständliche und zeitraubende Darstellung der klaren Lösung kann leicht umgangen werden, wenn man den mit Wasser zu einem dickflüssigen Brei zerriebenen Chlorkalk mit einigen erbsengrossen Stückchen von Paraffin versetzt. Dieses schmilzt beim Erwärmen und bedeckt den Brei mit einer Schicht, welche jedes Schäumen und Ueberlaufen verhindert. Anstatt des Kobaltsuperoxyds setzt der Verf. eine kleine Menge einer Lösung von salpetersaurem Kupfer oder Chlorkupfer hinzu, die nach Böttger ebenso wie die Kobaltsalze wirken. Die Gasentwicklung findet unter diesen Umständen sehr ruhig und regelmässig statt. (J. pr. Chem. 97, 309.)

---

**Beitrag zur Kenntniss der Stoffmetamorphose der Früchte während ihrer Entwicklung zur Reife.** Von Dr. A. Beyer. Der Verf. hat Stachelbeeren von einer und derselben Pflanze von der Zeit an, wo die Früchte noch sehr klein waren, bis zur Reife in Perioden von 3—4 Tagen untersucht und jedesmal den Gehalt an Zucker, freier Säure, Stickstoff, Fett, Trockensubstanz und Asche bestimmt. Aus diesen Bestimmungen zieht der Verf. folgende Schlüsse:

1. Wasser nimmt während der Reife ab und in Folge davon die Trockensubstanz zu.
2. Zucker nimmt sowohl in der frischen, als auch in der Trockensubstanz constant zu.
3. Der Gehalt an Säure ist in der Mitte der Entwicklung am stärksten. Die Abnahme gegen das Ende des Reifens ist in der frischen Substanz unbedeutend zu nennen, sehr wesentlich jedoch in der Trockensubstanz.
4. Die Mineralbestandtheile nehmen in beiden Fällen constant ab.
5. Die stickstoffhaltigen Körper verhalten sich ähnlich, wie die freie Säure. Sie nehmen Anfangs etwas zu, dann wieder ab, in der frischen Substanz zwar sehr gering, auf Trockensubstanz berechnet, jedoch sehr bedeutend.
6. Der Fettgehalt nimmt in der frischen Substanz constant zu, bei der Trockensubstanz ist er gegen die Mitte am stärksten, nimmt aber dann nur unbedeutend ab. (Arch. Pharm. [2]. 126, 21.)

---

**Zum Nachweis des Morphiums.** Von A. Fröhde. Löst man Molybdänsäure in concentrirter Schwefelsäure (ungefähr 5 Milligrm. molybdänsaures Natron auf 1 Cc. Schwefelsäure) und tröpfelt von dieser Lösung zu geringen Mengen von Morphium, das an Essigsäure oder Salzsäure gebunden oder auch frei sein kann, so entsteht eine prächtige violette Färbung, welche später in Blau, dann in Schmutziggrün übergeht und zuletzt fast ganz verschwindet. Auf diese Weise lassen sich noch kaum bemerkbare Mengen dieser Base entdecken. — Bringt man die schwefelsaure Lösung des Morphiums auf feste salpetersaure Salze, so bildet sich nach einiger Zeit eine blutrothe Zone um das salpetersaure Salz. Besonders deutlich zeigt diese

Zone Kali-, Natron-, Silber- und Quecksilbersalpeter, sie entsteht aber auch mit salpetersaurem Baryt, Strontian, salpetersaurem Kupferoxydammoniak u. s. w. Diese Reaction ist indess nicht ganz so empfindlich, wie die mit Molybdänsäure. Bringt man zu der Lösung von salpetersaurem Kali, Natron, Silber oder Quecksilber (Oxyd oder Oxydul) von der Lösung des Morphiums in Schwefelsäure, so entstehen, je nach der Concentration, violettrothe, braunrothe oder braungelbe Färbungen. Ferridcyankalium und Nitroprussidnatrium geben ebenfalls, fest oder gelöst, violett- oder blutrothe Zonen oder Färbungen. Ebenso erhält man auch mit Zinnoxyd, das mit einer Lösung von Morphium in Schwefelsäure betupft wird, eineviolettrothe Zone, selbst geglühtes Zinnoxyd bewirkt diese Reaction. (Arch. Pharm. [2]. 126, 54.)

---

**Ueber die Zersetzung alkalihaltiger Silicate durch Chlorcalcium.** Von L. R. v. Fellenberg. Nach Wöhler's Mineral-Analyse in Beispielen, 2. Auflage, 119, soll man die Zersetzung der Silicate, um ihren Alkaligehalt zu finden, nach L. Smith (J. prakt. Chem. 60, 246; Fresenius, Analyse 2, 377) mit 5—6 Theilen kohlensaurem Kalk und etwa $^3/_4$ Salmiak vermischen und glühen, worauf sich das Alkali durch Wasser ausziehen lasse. Der Verf. hat dies Verfahren etwas abgeändert und geprüft: Das in Stücken annährend abgewogene Chlorcalcium wurde im Platintiegel zum ruhigen Schmelzen gebracht und die innere Tiegelwand mit geschmolzenem Chlorcalcium überzogen; nach dem Erstarren wurde das abgewogene Gesteinspulver, das bei allen Proben auf's feinste porphyrisirt war, entweder allein, oder mit der Kalkerde auf's Innigste vermengt, auf das erstarrte Chlorcalcium gebracht und nun dieses allmählig zum Schmelzen erhitzt und hierauf während 10 Minuten bei der höchsten Gluth, welche die Spinne hervorzubringen vermag, die Schmelzung unterhalten. Nach dem Erkalten des Tiegels löst sich die geschmolzene Masse vollständig vom Tiegel ab, der dadurch nicht im Mindesten leidet. Der Tiegel wird mit kochendem Wasser ausgespült und die geschmolzene Masse mit kochendem Wasser aufgeweicht und der Rückstand zuletzt auf dem Filter gewaschen, bis das Waschwasser angesäuerte Silberlösung nicht mehr trübt. Das von freier Kalkerde alkalisch reagirende Filtrat enthält nur Kalkerde und die Alkalien, da die im Gesteine vorhandenen Basen: Thonerde, Eisenoxyd, Magnesia u. s. w., durch die freie Kalkerde ausgefällt, beim Rückstand sich befinden. Das Filtrat wird durch kohlensaures und oxalsaures Ammoniak vollständig ausgefällt, filtrirt, das Filtrat zur Trockne verdunstet und die Chloralkalien dem Gewichte nach bestimmt. Der Rückstand gelatinirt mit Salzsäure und zeigt eine vollständige Zersetzung an. So wurde Gneis, Taviglianaz-Sandstein Granit und sogar Quarz aufgelöst.

Aus den Versuchen scheint nun hervorzugehen, dass Chlorcalcium, mit oder ohne Zusatz von reiner Kalkerde, die alkalihaltigen, durch Säuren unzersetzbaren Silicate, bei Anwendung hoher Temperatur, vollständig aufzuschliessen vermag, ja dass sie sogar den Quarz in Form von Bergkrystall vollständig aufschliesst. (Bern. Mittheil. 1865, 125.)

---

**Ueber die Darstellung des Chlorpikrins.** Von A W. Hofmann (Nachtrag zu der Abhandlung d. Zeitschr. N. F. 2, 321)[1]). 45 Kilo frisch bereiteter Chlorkalk, mit kaltem Wasser zum dicken Brei angerührt, werden in einer geräumigen, in kaltem Wasser stehenden Destillirblase von Steinzeug, mit einer 30° warmen gesättigten Lösung von 4,5 Kilo Pikrinsäure versetzt und beide mit einem Stabe gemischt. Nach wenigen Augenblicken tritt eine gewaltige Reaction ein und das meiste Chlorpikrin destillirt von selbst über. Zuletzt erhitzt man das Wasserbad zum Sieden. Die Ausbeute be-

---

1) Leider hat uns der Wunsch, die interessante Bildung des Guanidins, unsern Lesern möglichst rasch mitzutheilen, verleitet, eine ausführliche Abhandlung von Seiten des Verf.'s nicht abzuwarten.

trägt 114 Proc. der angewandten Pikrinsäure. — Den Siedepunct des Chlorpikrins fand der Verf. bei 112°, während Stenhouse 120 angiebt[1]).

(Berliner Akad. 1866, 152.)

---

**Löslichkeit des Jods in Gerbsäure.** Von Dr. Th. Koller. Bekanntlich erhöht Gerbsäure die Löslichkeit des Jodes in Wasser (Jahresb. 1851, 320). Der Verf. fand, dass 1 Gran Jod mit 450 Gran Wasser von 12° übergossen, zur Lösung 3,2969 Gran reiner Gerbsäure bedarf. Beim gelindesten Erwärmen löst sich 1 Gran Jod in 240 Thl. Wasser bei Gegenwart von 0,01562 Gran Gerbsäure. — Je verdünnter die Gerbsäurelösung ist, desto weniger Jod löst sich. Gegenwart von Soda erhöht die Löslichkeit. — Eine Zuckerlösung löst weniger Jod als reines Wasser.

(N. Jahrb. f. Pharm. 25, 206.)

---

**Ueber die Einwirkung von Chlor auf Amylen.** Von A. Bauer. Lässt man Chlor bei niedriger Wärme (—17° C.) auf Amylen einwirken, so erfolgt beinahe keine Salzsäureentwicklung, wendet man Kochhitze an, so entwickelt sich viel Salzsäure und es können aus der Flüssigkeit abgeschieden werden: 1. gechlortes Amylen $C_5H_9Cl$, eine bei 90—95° C. siedende Flüssigkeit; 2. Amylenchlorid $C_5H_{10}Cl_2$; 3. gechlortes Amylenchlorid $C_5H_9Cl_3$ in weissen campherähnlichen Krystallen und 4. zweifach gechlortes Amylenchlorid $C_5H_8Cl_4$, eine bei 230—240° C. siedende wasserhelle schwere Flüssigkeit.

(Akad. z. Wien. 1866, 124.)

---

**Ueber das Verhalten des Kupfers und Silbers gegen arsenige, schweflige, selenige und phosphorige Säure.** Von H. Reinsch. Kocht man einen blanken Kupferdraht in verdünnter Salzsäure und setzt hierauf einen Tropfen seleniger Säure hinzu, so wird das Kupfer sogleich schwarz beschlagen. Lässt man die Flüssigkeit einige Zeit über dem Kupfer stehen, so färbt sie sich hellroth von ausgeschiedenem Selen. Auf diese Weise kann die geringste Menge Selen erkannt werden. Bringt man den mit Selenkupfer beschlagenen Kupferdraht aus der Flüssigkeit, so blättert sich der Beschlag leicht ab, erhitzt man dann den Draht in einer Glasröhre, so erhält man einen metallisch glänzenden schwarzen Beschlag von Selenkupfer und das Kupfer erscheint dunkelbleigrau. — Ganz ebenso verhält sich ein Silberdraht. Auch gegen *schweflige Säure* (s. Jahresb. 1861, 826) verhält sich der Silberdraht wie ein Kupferdraht. — Bringt man in verdünnter Salzsäure ein Stück Kupferdraht und Silberdraht, erhitzt zum Kochen und setzt nun einen Tropfen einer verdünnten Lösung von arseniger Säure hinzu, so beschlägt sich das Kupfer gleich mit Arsenik, während das Silber erst nach längerem Kochen etwas matt wird und sich mit einigen Arsenflecken bedeckt. Dieses Verfahren eignet sich um arsenige und schweflige Säure in einer Flüssigkeit zu unterscheiden. — Verfährt man, wie eben bemerkt und setzt nur, statt arsenige Säure, einige Tropfen *phosphorige Säure* hinzu, so erhält erst nach Verlauf einer Viertelstunde das Kupfer eine schwach dunklere Färbung, während das Silber unverändert bleibt. — Gegen *Antimon* verhält sich das *Silber*, in einer mit Salzsäure angesäuerten Lösung, wie gegen Arsen.

(N. Jahrb. f. Pharm. 25, 202.)

---

**Propargyläther aus Trichlorhydrin.** Von Adolf Baeyer. Der von Liebermann aus Tribromallyl dargestellte Propargyläther (s. diese Zeitschr. N. F. 1, 589) kann mit gleicher Leichtigkeit aus Trichlorhydrin dargestellt werden. Man erhitzt Trichlorhydrin mit 3 Th. Kalihydrat und ziemlich viel Alkohol zuerst mit aufsteigendem Kühler einige Zeit und

---

1) Cahours (Laurent und Gerhardt Compt. rend. 1849, 170) beobachteten den Siedepunct 114—115°. B.

destillirt dann ab. Bei Ueberschuss von Kali erhält man weniger Aether und daneben eine stechend riechende Substanz, wahrscheinlich Acroleïn. Der abdestillirte Alkohol liefert mit salpetersaurem Silber auch ohne Ammoniakzusatz einen blendend weissen krystallinischen Niederschlag von $\left.\begin{matrix}C_3AgH_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$, der von Salpetersäure unter Gasentwicklung und Abscheidung von weissen, aus Cyansilber bestehenden Nadeln zerstört wird.

(Ann. Ch. Pharm. 138, 196.)

---

**Ueber ein verbessertes Verfahren zur Darstellung des Diazo-Amidobenzols.** Von C. A. Martius. Da in Folge der durch die Einwirkung bedingten heftigen Wärmeentwicklung gewöhnlich der grösste Theil des angewandten Anilins in harzige Verbindungen verwandelt wird, bedient sich der Verf. folgenden Verfahrens zur Darstellung grosser Mengen von Diazo-Amidobenzol.

Man lässt zu trocknem völlig neutralem krystallisirtem chlorwasserstoffsaurem Anilin portionenweise und unter beständigem Umrühren eine auf + 5° C. abgekühlte, schwach alkalische Lösung von salpetrigsaurem Natron fliessen. Sehr bald beginnt eine heftige Einwirkung, die Krystalle des chlorwasserstoffsauren Anilins fangen an sich mit einer gelben Schicht von Diazo-Amidobenzol zu überziehen und endlich gesteht die ganze Masse zu einem gleichförmigen dicken citrongelben Brei. Sobald dieser Zeitpunkt erreicht ist, setzt man, um den Brei etwas flüssiger zu machen, noch etwas Nitritlösung zu, bringt ihn dann auf einen Spitzbeutel, wäscht mit kaltem Wasser nach und befreit endlich das Diazo-Amidobenzol durch Pressen von der anhängenden Mutterlauge. Hat man sorgfältig gearbeitet, so muss alles Anilin in die Diazo-Amidoverbindung übergeführt sein und die Mutterlauge darf nur Spuren von chlorwasserstoffsaurem Diazobenzol enthalten.

Das Gelingen dieser Darstellung hängt aber noch ab von der Beachtung einiger Vorsichtsmassregeln. Vor allem ist Sorge zu tragen, dass das chlorwasserstoffsaure Anilin vollständig neutral und krystallisirt ist. Die Nitritlösung soll ein specifisches Gewicht von 1,5 haben und darf höchstens 1/2 Procent freies Alkali und keine kohlensauren Salze enthalten. Man bereitet sie am besten durch Sättigen einer Lösung von Aetznatron mit salpetriger Säure. Ferner ist darauf zu achten, dass sowohl die Nitritlösung wie die Gefässe möglicht kalt gehalten werden und endlich müssen die einzelnen Theile des Verfahrens einander möglichst rasch folgen. Wollte man z. B. nach Zusatz des salpetrigsauren Natrons mit dem Filtriren zögern, so würde, in Folge der leichten Zersetzbarkeit des Diazo-Amidobenzols in Gegenwart von Wasser, der grösste Theil der schon gebildeten Verbindung eine weitere Zersetzung erleiden. Bei Inangriffnahme von 5 Kilo chlorwasserstoffsaurem Anilin muss die ganze Bereitung in 5 bis 6 Minuten beendet sein. Die Menge der zur Bildung des Diazo-Amidobenzols nöthigen Nitritlösung richtet sich selbstverständlich nach ihrem Concentrationsgrade. Es ist jedoch überflüssig, die Stärke derselben zu kennen, da sich der Sättigungspunct, d. h. der Punct, bei dem alles Anilin in Diazo-Amidobenzol übergeführt ist, selbst zu erkennen giebt. Versuche, das Chlorhydrat durch andere Anilinsalze zu ersetzen, führten nicht zum Ziel. Bei Anwendung des Nitrats findet die Bildung des Diazo-Amidobenzols zu rasch statt, bei Sulphat, Oxalat, Phosphat dagegen zu langsam, in Folge der geringen Löslichkeit dieser Salze in Wasser. Das nach diesem Verfahren bereitete rohe Diazo-Amidobenzol kann aus Aetherweingeist in citrongelben Blättchen krystallisirt erhalten werden. Die Chlorhydrate von Toluidin, Cumidin, Naphtylammin und Benzidin liefern bei gleicher Behandlung die diesen Basen entsprechenden Diazo-Amidoverbindungen, ohne dass sich irgend welche Nebenproducte erzeugten. (Akad. z. Berlin. 1866, 169.)

---

**Notiz über die Blätter von Epacris.** Von Dr. Friedrich Rochleder. Durch die Wiener Akademie erhielt der Verf. Zweige und Blätter von *Epacris* und Zweige von *Casuarina*. Obwohl in Blechkisten verlöthet, war dennoch das Material in einem keineswegs guten Zustande. Es war mit Seewasser in Berührung gekommen und daher stark salzhaltig. Mit den Blättern von *Epacris* konnte Herr Tonner einige Versuche ausführen und er hat zwei Verbindungen daraus dargestellt, einen Gerbstoff und einen harzähnlichen Stoff. Der Verf. hat diese Versuche vollendet. Die Zweige der *Casuarina* waren zur Untersuchung nicht zu verwenden, alle organischen Bestandtheile waren mehr oder minder braungelb geworden. Die Zusammensetzung der *Epacrideae* liess Aehnlichkeit mit der Zusammensetzung der *Ericeae* vermuthen. Die *Epacrideae* sind gleichsam die Stellvertreter der *Ericeae* in Neu-Holland und den zunächst gelegenen Inseln.

Aus den *Epacris*-Blättern hat Herr Tonner durch Auskochen mit Weingeist und Abdestilliren des Alkohols eine bedeutende Menge einer grünen Masse erhalten, wie sie gewöhnlich bei den Pflanzenanalysen als ein Gemenge von Fett, Wachs und Chlorophyll aufgeführt erscheint. Aus diesem Gemische hat er eine Verbindung dargestellt, an der sich alle Eigenschaften des Urson finden, welches Trommsdorff in den Blättern von *Arctostaphylos Uva ursi* entdeckt und Hlasiwetz analysirt hat. Eine Analyse dieser Verbindung ergab die Zusammensetzung: $C_{40}H_{32}O_4$. Die hohe Temperatur, bei welcher das Urson schmilzt und sich verflüchtigt, sowie seine Fähigkeit, sich, wenn auch nur schwer, mit Bleioxyd zu verbinden, lassen den Verf. die Formel $C_{40}H_{32}O_4$ der Formel $C_{20}H_{16}O_2$ vorziehen.

Der Gerbstoff, den Herr Tonner aus den Blättern von *Epacris* dargestellt hat, gleicht nach vollständiger Reinigung in allen Eigenschaften vollkommen dem Gerbstoff der Rosskastanie. Die prachtvoll rothe Verbindung von Gerbsäure mit dem durch Wasserentziehung daraus entstehenden Producte, welche bei nicht zu energischer Wirkung von Salzsäure auf den Gerbstoff entsteht, hat der Verf. der Analyse unterworfen. Sie ergab $C_{52}H_{22}O_{22} + 2(C_{26}H_{12}O_{12})$. — Dieser Gerbstoff findet sich auch in *Ledum palustre* wie es scheint. (Akad. z. Wien. 53 (1866.)

---

**Ueber den Nachweiss von Schwefelalkalien in den Mineralwässern.** Von A. Béchamp. Man nimmt zuweilen in gewissen Schwefelwässern die Gegenwart des *Schwefelcalciums* und sogenannten *Schwefelmagnesiums* an Das Vorhandensein derselben wird aber bei der bekannten Zersetzbarkeit dieser Körper durch Wasser sehr zweifelhaft. Ueber die Art, wie der Schwefelwasserstoff in solchen Wässern gebunden ist, entscheidet aber sehr leicht die Prüfung mit *Nitroprussidnatrium*. Eine *concentrirte* Lösung von *Schwefelcalcium* (durch Reduction von Gyps erhalten) färbt sich mit diesem Reagenz sofort intensiv. Leitet man durch diese Lösung Kohlensäure, so entsteht höchstens nach einigen Secunden eine *blaue* Farbe. Die blaue Färbung tritt immer ein, sobald man nur so lange Kohlensäure einleitet, bis ein Niederschlag zu entstehen anfängt. Verdünnt man die concentrirte Lösung des Schwefelcalciums mit dem 2—3fachen Volumen Wasser, so bewirkt Nitroprussidnatrium keine Färbung mehr. Dieselbe wird aber sofort hervorgerufen, sobald man der Flüssigkeit etwas Alkali zusetzt. Das Schwefelcalcium ist also durch das Wasser zersetzt: $CaS + 2HO = CaO.HO + HS$. Ein Mineralwasser kann demnach nie Schwefelcalcium enthalten, sobald es Bicarbonate enthält, sondern nur freien Schwefelwasserstoff. Vertheilt man kohlensauren Kalk oder kohlensaure Magnesia in verdünntes Schwefelwasserstoffwasser, so tritt auf Zusatzt von Nitroprussidnatrium langsam eine violette oder blaue Färbung ein. (Compt. rend. 62, 1087.)

---

**Bestimmung des Arsens in der Salzsäure.** Von A. Hauzeau. Der Verf. gründet sein Verfahren auf dem bekannten Verhalten des $AsH_3$ gegen

Silberlösung. 100 Cc. der käuflichen Salzsäure werden zur Zerstörung der $SO_2$ mit übermangansaurem Kali bis zur Rothfärbung versetzt, dann giesst man diese Salzsäure portionsweise in eine Gasentwicklungsflasche, die 35 Grm. reines Zink und etwas Wasser enthält. Der entweichende arsenhaltige Wasserstoff wird zur Reinigung über eine mit Natron oder Kalk gefüllte Röhre und dann in 2—3 Cc. einer titrirten Silberlösung geleitet, die mit dem 2—3fachen Volumen Wasser verdünnt ist. Nach beendeter Zersetzung titrirt man das noch gelöste Silber mit Kochsalz zurück. Im Falle eines reichlichen Niederschlages von Silber, filtrirt man letzteres ab und titrirt das Filtrat. Gegenversuche mit abgewogenen Mengen Arsen gaben sehr übereinstimmende Versuche, sobald genau die im Obigen angegebenen Concentrationen der Lösungen eingehalten wurden. Um den Wirkungswerth der Silberlösung festzustellen, nimmt man einen besonderen Versuch mit reiner Salzsäure und einer gewogenen Menge arseniger Säure vor. Die titrirte Silberlösung enthält im Liter 30,5 Grm. Ag und die Kochsalzlösung 16,5 Grm.

Destillirt man reine *Arsensäure* mit reiner *Salzsäure*, so geht etwas Arsen über, aber kein durch Indigolösung nachweisbares Chlor. Verdunstet man das Destillat im Wasserbade, so bleibt ein Rückstand, der mit Silberlösung die Reaction der Arsensäure giebt. Verfährt man in gleicher Weise mit *arseniger Säure*, so bleibt auch ein Rückstand, der aber die Reactionen der arsenigen Säure zeigt. Aus diesen Versuchen glaubt der Verf. den Schluss ziehen zu können, dass im ersteren Falle mit den Dämpfen der Salzsäure sich ein *Arsensuperchlorid* $AsCl_5$ verflüchtigt hätte. (? B.)

(Ann. Chim. phys. [4]. 7, 484.)

---

**Bestimmung des Silberoxyds als metallisches Silber.** Von Dr. Alex. Classen. Das Silber lässt sich sehr leicht und genau durch Reduction mittelst Kadmium als metallisches Silber bestimmen. Hat man eine salpetersaure Lösung, so wird diese vorher mit Schwefelsäure zur Trockne gebracht und das schwefelsaure Silber wieder in Wasser gelöst. Die Reduction erfolgt augenblicklich, das ausgeschiedene Metall lässt sich sehr leicht vom Kadmium entfernen und zu einer zusammenhängenden Masse vereinigen, welche rasch und ohne allen Verlust durch Decantation mit heissem Wasser gereinigt werden kann. Da dem reducirten Metall leicht etwas Kadmium beigemengt sein kann, so thut man gut, die noch saure Flüssigkeit so lange zu erwärmen, bis keine Wasserstoffentwicklung mehr stattfindet. Frisch gefälltes Chlorsilber lässt sich ebenfalls auf diese Weise leicht in metallisches Silber überführen. Die Anwendung von Kadmium bei derartigen analytischen Arbeiten hat grosse Vorzüge vor der des Zinks.

(J. pr. Chem. 97, 217.)

---

**Ueber die Bestandtheile der Früchte von Crithmum maritimum.** Von Hérouard. Die zwischen dem 10. September bis 15. October gesammelten Früchte werden mit Wasser destillirt. Es geht wenig eines schweren Oeles über, mehr aber eines spec. leichteren als Wasser. Letzteres siedet bei 175—178°. Spec. Gew. = 0,98 bei 13°. Chlor und Brom wirken lebhaft darauf ein. Ebenso Salpetersäure. Verdünnte Salpetersäure erzeugt damit eine schön krystallisirte, weisse und geruchlose Säure: *Chrithminsäure*. Diese siedet ohne Zersetzung, ist in kaltem Wasser wenig, leichter in siedendem löslich. — In den Früchten ist zugleich ein trocknendes Oel enthalten, das durch Alkohol ausgezogen werden kann.

(Journ. pharm. chim. [4]. 3, 324.)

---

**Ueber eine plötzliche Temperaturerniedrigung, bewirkt durch die Mischung verschiedener Metalle.** Von T. L. Phipson. Doeberei-

ner beobachtete zuerst eine Temperaturerniedrigung beim Zusammenbringen einer Legirung von Blei und Zinn mit einer Legirung von Blei und Wismuth und beim Zusammenbringen dieser selben Metalle mit Quecksilber. Der Verf. hat einige Versuche von Doebereiner wiederholt und bestätigt gefunden. Eine sehr bemerkbare Temperaturerniedrigung findet statt, wenn man 207 Grm. Blei, 118 Grm. Zinn, 284 Grm. Wismuth und 1617 Grm. Quecksilber mischt. Das Thermometer sank von + 17° sofort auf — 10°. Selbst wenn dies Verhältniss der verschiedenen Metalle nicht genau inne gehalten wird, ist die Temperaturerniedrigung doch so stark, dass die Feuchtigkeit der Luft sich an den Gefässwänden condensirt. Die Gegenwart von Blei in dem Gemisch scheint nicht wesentlich, die von Wismuth jedoch nothwendig zu sein. Da das angewandte Quecksilber leicht durch Destillation wiedergewonnen werden kann, glaubt der Verf., dass diese Kältemischung praktische Anwendung finden kann. Die Ursache der Kälteerzeugung scheint in dem plötzlichen, bei gewöhnlicher Temperatur stattfindenden Flüssigwerden eines so dichten Metalls, wie das Wismuth, zu liegen. (Bull. soc. chim. N. S. 5, 243 Avril 1866.)

---

**Ueber die Entstehung der Myelinformen.** Von F. W. Beneke. Versetzt man *reines* Cholesterin mit Seifenwasser (30—45 Milligrm. gewöhnliche englische Seife in 3 Cc. destillirtem Wasser gelöst), so entwickelt es in kurzer Zeit unter dem Mikroskop die schönsten Myelinformen. Man prüft zunächst das Cholesterin für sich, unter Zusatz eines Tropfen Wassers, unter dem Mikroskop. Das Seifenwasser erwärmt man zweckmässig vorher etwas. Man thut gut auch dieses für sich zu prüfen. Sehr schön gelingt der Versuch, wenn ein mit der stärkeren Seifenlösung versetztes Präparat einige Stunden liegen bleibt und dann mit einem Tropfen Wasser benetzt wird. — Durch Zusatz einer Säure (verdünnter Essigsäure u. s. w.) werden die Myelinformen sofort zerstört. In anderen Fällen können aber durch verdünnte Essigsäure diese Formen entwickelt werden. Es wurde z. B. ein alkoholisch-ätherischer Gehirnauszug in Wasser aufgenommen, die emulsive Flüssigkeit mit Aether geschüttelt und die ätherische Lösung verdunstet. Der Rückstand entwickelte mit verdünnter Essigsäure sehr schön die Myelinformen. — Der Verf. glaubt aus Obigem der Ansicht Liebreich's entgegen treten zu müssen, nach welcher die Quellungsphänomene mit dem Cholesterin nicht in unbedingtem Zusammenhange stehen. Irrthümlich ist jedenfalls Liebreich's Behauptung, dass sich überall dort, wo sich Myelinformen finden, das Protagon darstellen lassen wird.

(Arch. f. wiss. Heilk. 2, 379).

---

**Ueber die Bestandtheile des Hammelschweisses.** Von Chevreul. Anschliessend an frühere Beobachtungen (Jahresber. 1857, 713) theilt der Verf. mit, dass er im Hammelschweisse eine neue Säure, *Elainsäure* (ac. elique), gefunden hat. Dieselbe ist farblos, röthet Lackmus, ist in Wasser fast unlöslich, aber leicht löslich in Alkohol und Aether. Sie ist flüssig und etwas schwerer als Wasser. Das *Baryumsalz* löst sich in einer genügenden Menge Wasser, doch scheidet die verdünnte Lösung an den Wandungen des Gefässes einen firnisartigen Niederschlag von saurem Salz aus. Das Baryumsalz löst sich in Alkohol, wie es scheint, wird es von Aether zersetzt. Die Löslichkeit dieses Salzes in Wasser unterscheidet es vom ölsauren Baryum. Das elainsaure Baryum verhält sich gegen Wasser wie die löslichen stearinsauren Salze. — Der Verf. hat den Hammelschweiss stets alkalisch gefunden. Es wird dieses bedingt durch die Gegenwart von kohlensaurem Kalium, das daraus in Krystallen erhalten werden konnte. Diese Krystalle enthielten kein Natron. (Compt. rend. 62, 1015.)

---

# Ueber Pikrinsäure-Aether.

Von H. Müller u. J. Stenhouse[1].

(Chem. Soc. J. 4, 235.)

Man erhält diesen Aether leicht durch Einwirkung von Jodäthyl auf pikrinsaures Silber. Das pikrinsaure Silber wird am besten dargestellt durch Zusatz von kohlensaurem Silber zu einer heissen Pikrin säurelösung. Man kocht einige Minuten, filtrirt und lässt erkalten, worauf es in schönen gelben, strahlig vereinigten Nadeln krystallisirt 1 Gewichtsth. dieses Salzes wird in einer mit Kühler versehenen Flasche mit 5 Gewichtsth. Jodäthyl zusammengebracht. Bei Anwendung eines so grossen Ueberschusses von Jodäthyl wird die zu starke Erhitzung der Masse und der in Folge davon stattfindende Verlust von Jodäthyl vermieden. Man lässt kurze Zeit stehen, digerirt dann 5—10 Minuten auf dem Wasserbade und destillirt das überschüssige Jodäthyl ab, der Rückstand in der Flasche wird mit siedendem Alkohol ausgezogen. Beim Erkalten scheidet sich der Aether in langen Nadeln ab. Die durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Waschen mit destillirtem Wasser von einer kleinen Menge anhängender Pikrinsäure befreit werden können. — Bei Anwendung einer alkoholischen Lösung von Jodäthyl wird eine grosse Menge Pikrinsäure in Freiheit gesetzt und gleichzeitig bildet sich etwas Aethyläther. Um aus diesem Gemisch den Pikrinsäure-Aether zu gewinnen, wird die filtrirte Lösung nach dem Verdunsten mit Wasser gekocht und allmählich so viel kohlensaurer Kalk hinzugesetzt, als zur Sättigung der freien Pikrinsäure erforderlich ist. Der Pikrinsäure-Aether scheidet sich dann als schweres Oel ab, welches beim Erkalten erstarrt und auf die vorhin beschriebene Weise gereinigt werden kann. Die erstere Darstellungsmethode ist indess bei weitem die beste.

Der Pikrinsäureäther bildet nahezu farblose Nadeln, die nur einen schwachen Schein besitzen und bei langsamer Abscheidung leicht 1—2 Zoll lang erhalten werden können. Am Lichte färben sie sich. Er ist etwas löslich in siedendem Wasser und krystallisirt daraus beim Erkalten vollständig aus. Auch in Jodäthyl, Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol löst er sich. Er schmilzt bei 78,5° und erstarrt bei 73°. Auf dem Platinblech verbrennt er mit russender Flamme, in einer Röhre erhitzt schmilzt er und zersetzt sich bei höherer Temperatur unter geringer Verpuffung und Abscheidung von Kohle. Die Analyse ergab die Formel $\Theta_2H_5,\Theta_6H_2(N\Theta_2)_3\Theta$.

1) Diese Verbindung ist bereits von Scheibler dargestellt und auf der 38. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Stettin vorgezeigt worden (s. Tageblatt der 38. Vers. deutscher Naturf. u. Aerzte 23. Sept. 1863, S. 43). So viel uns bekannt, hat indess Scheibler bis jetzt keine weitere und ausführlichere Mittheilung darüber gemacht. F.

## Styphninsäure- oder Oxypikrinsäure-Aether.

Von John Stenhouse.

(Chem. Soc. J. 4, 236.)

Die Styphninsäure wurde durch Behandlung des concentrirten Extractes von Sapanholz mit Salpetersäure dargestellt. Die beste Methode ist folgende: 20 Vol. Salpetersäure von 1,36 spec. Gewicht werden in einer grossen, mit Kühler versehenen Retorte erhitzt, nach und nach 120 Th. des concentrirten wässrigen Extractes hinzugesetzt und das Ganze 3—4 Stunden unter zeitweiligem Zurückgiessen der überdestillirten schwachen Säure digerirt. Die so erhaltene gelbe Lösung wird zuerst auf freiem Feuer, dann auf dem Wasserbade zum dicken Syrup verdunstet. Dieser Syrup wird allmälig in 4 Th., vorher in einer Retorte zum Sieden erhitzte Salpetersäure von 1,45 spec. Gewicht eingetragen und noch 4 weitere Th. Salpetersäure zum Auswaschen der Abdampfschale benutzt. Das Ganze wird dann 4—5 Stunden digerirt, ungefähr 3 Th. der Säure abdestillirt, der Rückstand in ein Becherglas gebracht und die Retorte mit etwa 4 Th. kaltem Wasser ausgewaschen. Von der sandigen Styphninsäure wird die Flüssigkeit abdecantirt, dann noch 4 Th. Wasser hinzugesetzt, gut umgerührt, abermals decantirt und die rohe Styphninsäure abfiltrirt. Durch Verdunsten der Waschwasser und Behandlung des Rückstandes mit Salpetersäure lässt sich noch eine kleine Quantität Styphninsäure erhalten. Die rohe Säure wird dann mit 16 Th. Wasser zum Sieden erhitzt und eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Kali allmälig zugesetzt. Wenn ungefähr die Hälfte der nöthigen Menge Kalilösung hinzugesetzt ist, löst sich die Säure vollständig, bei weiterem Zusatz scheidet sich eine ansehnliche Quantität von styphninsaurem Kali ab. Sobald die Flüssigkeit eine entschiedene alkalische Reaction zeigt, wird das Ganze einige Minuten gekockt. Beim Erkalten krystallisirt dann das Kalisalz aus, welches durch Waschen mit wenig kaltem Wasser und ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser vollständig rein erhalten werden kann. Aus dem Kalisalze lässt sich durch Behandlung der heissen Lösung mit Salpetersäure leicht vollständig reine Styphninsäure darstellen.

*Einwirkung von Chlor auf Styphninsäure.* Wird Styphninsäure zu einer *kalten* Lösung von Chlorkalk gesetzt, so entwickelt sich Chlorpikrin, beim Erwärmen wird die Säure vollständig zersetzt und Chlorpikrin und Kohlensäure sind die einzigen Producte. Beim Erhitzen mit Salzsäure und chlorsaurem Kali liefert die Styphninsäure Chlorpikrin, aber keine Spur von Chloranil.

*Styphninsäure-Aether* $\left.\begin{matrix} C_6(NO_2)_3H \\ 2(C_2H_5)\end{matrix}\right\} O_2$. Styphninsaures Silber (dargestellt durch Fällen einer Lösung des Kalisalzes in 20—25 Th. Wasser mit einem kleinen Ueberschuss von salpetersaurem Silber und

Auswaschen mit kaltem Wasser) wurde in einer mit Kühler versehenen Flasche mit 5 Th. Jodäthyl zusammengebracht, 5—10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt und das überschüssige Jodäthyl abdestillirt. Aus dem Rückstande wurde der Aether mit heissem Weingeist ausgezogen. Beim Erkalten der Lösung schied er sich in grossen Krystallen ab, die nach 2- bis 3-maligem Umkrystallisiren aus heissem Weingeist vollständig rein waren. Der Aether krystallisirt in langen Blättchen, die anfänglich fast farblos sind, aber am Licht rasch orangebraun werden. Er schmilzt bei 120,5° und verflüchtigt sich bei höherer Temperatur unter theilweiser Zersetzung. Auf dem Platinblech verbrennt er mit leuchtender Flamme ohne Verpuffung. Er ist löslich in Alkohol und Aether, leichter noch in Benzol, etwas in Schwefelkohlenstoff und unlöslich in Wasser. Heisse Kalilauge zersetzt ihn in Alkohol und styphninsaures Kali.

*Chrysamminsäure-Aether* wurde ebenso durch Behandlung von chrysamminsaurem Silber mit Jodäthyl dargestellt. Er krystallisirt in Nadeln.

---

# Ueber einige Harze.

Von H. Hlasiwetz und L. Barth.

(Akad. z. Wien. 53. 1866.)

**I. Zersetzungsproducte derselben durch schmelzendes Kali.** Als Fortsetzung der früheren Mittheilungen über diesen Gegenstand (diese Zeitschr. N. F. 2, 293) berichten die Verf. noch über die Harze von *Xantorrhoea hastilis* (Acaroidharz), *Ferula persica* (Sagapenum), *Pastinaca opopanax* (Opopanax), der Myrrhe, dem Aldehydharz und Akrylharz, von denen sie stets blos die, durch Auflösen in Alkohol, Abdestilliren dieser Lösung und Fällung des Rückstandes mit Wasser gereinigten Pflanzenharze verwendet haben, auf 1 Th. Harz wurden 3 Theile festes Aetzkali angewandt. Die wesentlichen Zersetzungsproducte fanden sich wie früher immer in dem ätherischen Auszug der mit Schwefelsäure abgesättigten Schmelze. Aus der von diesem Auszug getrennten wässrigen Flüssigkeit erhielten sie keine anderen Producte.

Mit Ausnahme einer neuen Verbindung aus dem Opopanax waren alle diesmal erhaltenen Zersetzungsproducte mit den schon früher beschriebenen gleich.

*Acaroidharz.* Nach den Erfahrungen von Stenhouse enthält dieses Harz etwas Zimmtsäure und Benzoësäure, liefert bei der trockenen Destillation Phenylsäure neben kleinen Mengen Benzol und Cinnamol, und bei der Oxydation mit Salpetersäure Pikrinsäure (Ann. Chem. 57, 84). Diese Thatsachen liessen erwarten, dass das Aca-

roidharz zu denjenigen Harzen gehört, die mit Kali oxydirt Paraoxybenzoësäure geben, und es fand sich wirklich, dass die Ausbeute an dieser Säure so reichlich ist, dass es zur Darstellung derselben am meisten empfohlen werden kann. Das Harz verschmilzt leicht unter Entwicklung eines aromatischen Dampfes, und beim Absättigen der Schmelze scheidet sich sehr wenig unzersetzt aus. Bedeutend ist die Menge flüchtiger Fettsäuren, die sich bilden. Aus dem ätherischen Auszuge krystallisirt nach dem Verjagen des Aethers bald eine ansehnliche Menge *Paraoxybenzoësäure.* In den braunen Mutterlaugen dieser Säure fand sich ausserdem etwas *Resorcin,* die *Doppelverbindung von Protocatechusäure und Paraoxybenzoësäure* (diese Zeitschr. N. F. 1, 364) und *Brenzkatechin.* Um diese Verbindungen aufzufinden, wurde die mit Wasser verdünnte Mutterlauge mit Sodalösung bis zur alkalischen Reaction versetzt, und dann wieder mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether löste das Resorcin und das Brenzkatechin, die ihrestheils durch essigsaures Bleioxyd getrennt und in bekannter Weise gereinigt wurden. Die mit Aether ausgeschüttelte Flüssigkeit wurde wieder mit Schwefelsäure übersättigt und nochmals mit Aether behandelt. Nunmehr löste der Aether die Doppelsäure und die Reste von Paraoxybenzoësäure. Der nach dem Abdestilliren des Aethers bleibende Rückstand wurde auf dem Wasserbade von der grössten Menge der vorhandenen flüchtigen Säuren befreit, und dann durch wiederholte Behandlung mit Bleizuckerlösung die beiden Säuren geschieden. Der Bleiniederschlag enthält nach der ersten Fällung bei weitem nicht die ganze Menge vorhandener Doppelsäure, weil noch Essigsäure gegenwärtig ist, in der ein Theil des Niederschlages sich wieder löste. Darum muss die, von der Fällung getrennte und mit Schwefelwasserstoff entbleite Flüssigkeit nochmals eingedampft, der trockene Rückstand wieder gelöst und gefällt werden u. s. w.

Von 18 Loth gereinigten Harzes erhielt man 36 Grm. Paraoxybenzoësäure, 4 Grm. Resorcin, etwa 5 Grm. Brenzkatechin und 6½ Grm. der Doppelsäure.

*Sagapenum.* Es bedarf sehr anhaltenden Schmelzens, um das Sagapenum mit Kali zu oxydiren, aber die Zersetzung ist dann so vollständig, dass beim Absättigen der Schmelze nur sehr wenig einer humusartigen Verbindung sich ausscheidet. Der ätherische Auszug hinterlässt einen krystallisirbaren Syrup. Mit Wasser verdünnt und mit Bleilösung behandelt, fällt eine ganz geringe Menge eines grauen Niederschlages, der, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, eine Spur eines noch stark gefärbten, undeutlich krystallinischen Niederschlages liefert, dessen Reaction mit Eisenchlorid roth ist, der seiner geringen Menge wegen aber nicht so weit gereinigt werden konnte, um zu vergleichen, ob er, was wahrscheinlich ist, mit der Verbindung von ähnlichem Verhalten aus der Benzoë und dem Drachenblut übereinkommt (diese Zeitschr. N. F. 1, 364).

Die vom Bleiniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit entbleit und eingedampft, lieferte viel *Resorcin,* und es könnte, ginge die Oxydation

des Harzes leichter von Statten, das Sagapenum als ein gutes Material zur Gewinnung des Resorcins bezeichnet werden. Flüchtige Fettsäuren fanden sich beim Sagapenum nur in Spuren.

*Opopanax.* Dieses Harz verschmilzt mit Kali nicht schwer und giebt beim Absättigen der Schmelze wenig Ausscheidung. Der ätherische Auszug gab nach dem Abdestilliren einen Rückstand, der mit Wasser verdünnt und mit essigsaurem Bleioxyd gefällt wurde. In dem Niederschlage ist eine Verbindung enthalten, die bisher noch nicht beobachtet ist. In der davon abgelaufenen Flüssigkeit fand man nur *Protocatechusäure* und etwas *Brenzkatechin.* Dass die Protocatechusäure diesmal vornehmlich in der von der Bleifällung getrennten Flüssigkeit und nur Spuren derselben in dem Niederschlage gefunden wurden, muss daher rühren, dass die Menge freier Säure in der Flüssigkeit vor der Fällung gross genug war, um das Bleisalz der Protocatechusäure in Lösung zu erhalten, während die schwerer lösliche Verbindung des neuen Körpers herausfallen konnte. Der Bleiniederschlag wurde unter heissem Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die entbleite Flüssigkeit gab bei starker Concentration Krystalle, die durch Thierkohle entfärbt werden konnten. Sie schiessen langsamer an als die der Protocatechusäure, und wenn man die erste spärliche Krystallisation entfernt, entfernt man damit auch den kleinen Antheil dieser Säure, die der ersteren Menge noch eine schwach grüne Eisenreaction ertheilt. Die wässerige Lösung der reinen Verbindung, ziemlich stark sauer von Reaction, giebt mit Eisenchlorid eine röthlich gelbe Färbung, reducirt Trommer'sche Kupferlösung, Silberlösung aber erst auf Zusatz von Ammoniak in der Hitze, wird von Alkalien nicht verändert und giebt nach dem Neutralisiren mit Ammoniak keine Niederschläge mit Chlorbaryum und Chlorcalcium.

Die *Myrrhe* oxydirt sich schwierig und nur zum kleinen Theil mit Kali; die Hauptmenge scheidet sich aus der angesäuerten Schmelze als zähes Harz wieder ab, der zersetzte Theil liefert Protocatechusäure und etwas Brenzkatechin.

Vom *Aldehydharz* und dem *Akrylharz* kann nur angegeben werden, dass die Zersetzung sehr schwer und unvollständig von Statten geht. Sie verhalten sich auffallender Weise in dieser Beziehung wie die Harze von der Natur der Colophoniums. Bei beiden entstehen nur Spuren einer in Aether löslichen, wie es scheint auch krystallinischen Verbindung mit rother Eisenreaction.

**II. Künstliche Harzbildung.** Aus den vorstehenden und früher mitgetheilten Versuchen geht hervor, dass die Harze sehr verschiedener Pflanzen sich bei der Oxydation durch Kali bis zu einem gewissen Grade ähnlich verhalten. Ein beträchtlicher Theil jedes Harzes zersetzt sich wie bei der trockenen Destillation in flüchtige Verbindungen, aromatisch riechende Dämpfe, Kohlenwasserstoffe u. dergl.; ein anderer, seiner Menge nach wechselnder Theil scheidet sich wieder harzig aus oder es bilden sich humusartige Producte; niemals fehlen

Essigsäure und ihre nächsten Homologen. Daneben aber erhält man vornehmlich: 1. Protocatechusäure $C_7H_6O_4$, aus Guajak, Benzoë, Drachenblut, Asa fötida, Myrrhe, Acaroidharz, Opopanax. 2. Paraoxybenzoësäure $C_7H_6O_3$, aus Benzoë, Drachenblut, Aloë, Acaroidharz. 3. Phloroglucin $C_6H_6O_3$, aus Drachenblut, Gummigutt. 4. Resorcin $C_6H_6O_2$, aus Galbanum, Asa fötida, Ammoniakgummiharz, Sagapenum, Acaroidharz (wahrscheinlich aus allen Umbelliferon liefernden Harzen).

Das bei den Protocatechusäure liefernden Harzen auftretende *Brenzkatechin* ist jedenfalls nur einer weiteren Zersetzung dieser Säure zuzuschreiben und von einer ähnlichen Zersetzung stammt vielleicht auch der immer nur in kleinen Mengen auftretende mehrfach erwähnte Körper mit der rothen Eisenreaction. Vereinzelt ist das Auftreten des Orcins bei der Aloë, der Isuvitinsäure und der Brenzweinsäure beim Gummigutt.

**Behandlung künstlicher Harze mit Kali.** Von Hlasiwetz und Graf Grabowski. — *Bittermandelölharz.* Trägt man in Bittermandelöl, welches sich in einem weitmündigen, mit einem Glasstöpsel verschliessbaren Gefäss befindet, wasserfreie Phosphorsäure in kleinen Mengen ein, so erwärmt sich das Ganze beträchtlich, und kühlt man nicht gut ab, so findet, nachdem unter stetem Umrühren mit einem Glasstabe so viel Phosphorsäure eingetragen ist, dass die Masse ein Brei geworden ist, unter starker Bräunung eine tiefgehende Zersetzung statt. Lässt man das Gemisch 12—14 Stunden an einem mässig warmen Ort stehen, so findet man es nach dieser Zeit erhärtet, und warmes Wasser, welches man hinzubringt, weicht es nur sehr allmälig wieder auf. Das Oel ist hierbei in eine braunschwarze klumpig bröcklige Masse verwandelt, die, nachdem man sie zerrieben, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet hat, von Alkohol nur zum kleinsten Theil gelöst wird. Der braune alkoholische Auszug hinterlässt beim Verdunsten nur mehr oder weniger sprödes, grünbraunes Harz, welches noch etwas nach dem Oele riecht, bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbade aber diesen Geruch ganz verliert. Das, was der Alkohol ungelöst gelassen hatte, das Hauptproduct dieser weit gegangenen Zersetzung, ist eine nach dem Trocknen zu einem staubigen Pulver zerfallende braune Masse von den äusseren Eigenschaften der Humuskörper und gegen Lösungsmittel, selbst gegen ätzende Laugen, sehr beständig.

Vermeidet man aber bei der Reaction der Phosphorsäure auf das Oel sorgfältig jede Erhitzung und trägt nur so viel Phosphorsäure ein, dass das Gemisch ein breiiger Syrup wird, so färbt es sich nur gelbbräunlich, wird aber nach einigen Tagen, bei Zimmerwärme sich selbst überlassen, gleichfalls fest. Behandelt man nun mit warmem Wasser, so erhält man zunächst nur eine, durch unzersetztes Oel flüssige dickliche Masse, die aber, nachdem sie gut ausgewaschen und vom Wasser getrennt ist, auf einer Schale im Wasserbade, wobei das überschüssige Oel verjagt wird, leicht zu einem in der Wärme wei-

chen, in der Kälte spröden, geruchlosen, kolophoniumähnlichen Harz eintrocknet. Es kann dadurch gereinigt werden, das man es in wenig Alkohol auflöst und mit Wasser fällt. Meist entsteht auf den Wasserzusatz blos eine milchige Flüssigkeit, allein beim Hinzubringen von ein wenig Salzsäure scheiden sich schnell dichte Harzflocken aus, die auf einem Filter ausgewaschen werden können. Man nimmt sie noch feucht vom Papier und trocknet sie in ganz gelinder Wärme. Sie bilden dann ein licht gelbliches, bräunliches, stark electrisches, fast geschmackloses Pulver, erweichen in der Wärme und schmelzen im Wasserbade und haben eine dem Alphaharz der Benzoë sehr gleiche Zusammensetzung.

Das Bittermandelölharz löst sich nur zum Theil in Aether; die alkoholische Lösung wird von alkoholischer Bleizuckerlösung nicht gefällt. Es giebt bei der trockenen Destillation ein dickes brenzliches Oel und viel Benzoësäure neben einem kohligen Rückstande.

Verschmilzt man es mit vier Theilen Kalihydrat in der früher oft beschriebenen Weise, so erhält man Benzoësäure und *Paraoxybenzoësäure*, die durch Schwefelkohlenstoff getrennt werden können.

*Eugenharz* erhält man, wenn man in Eugensäure unter den früher beschriebenen Vorsichtsmassregeln so viel Phosphorsäure einträgt, dass das Ganze eine terpentinartige Masse wird. Die röthlich gefärbte Masse wird einige Stunden lang einer Wärme von 50—80° ausgesetzt und erscheint nach dieser Zeit dunkelroth und steinhart. Um sie aufzuweichen, was sehr langsam von Statten geht, bringt man heisses Wasser in das Gefäss und stellt es in ein Bad mit siedendem Wasser. Mit einem Glasstabe befördert man die Ablösung eines Harzes, welches sich bei richtig getroffenem Verhältniss sofort als zähe Masse ausscheidet, mit Wasser wiederholt abgewaschen, in Alkohol gelöst und mit Wasser nach Zusatz von etwas Salzsäure gefällt werden kann. Anfangs noch etwas zähe und klebend, wird es durch längeres Stehen in gelinder Wärme zuletzt ganz hart und spröde. Es ist geruchlos, kolophoniumartig, von aromatisch bitterlichem Geschmacke und seine weingeistige Lösung zeigt einen prachtvoll veilchenblauen Dichroismus.

Bei einem Ueberschuss von Phosphorsäure erhält man nach dem Aufweichen der rohen Masse mit Wasser, welches in diesem Falle viel leichter erfolgt, nicht sofort eine Ausscheidung des Harzes, sondern eine zähe Lösung, die sich mit Wasser beliebig verdünnen lässt. Auf Zusatz von Salzsäure fällt zwar sofort eine Ausscheidung heraus, die sich wieder harzartig vereinigt, allein auch diese zeigt für neue Wassermengen wieder eine beträchtliche Löslichkeit, ist noch stark sauer, und wie es scheint, eine Art Phosphorsäureverbindung. Um aus dieser das Harz zu gewinnen, verfährt man am besten so, dass man sie in warmem Wasser ganz auflöst, dann bis zum Sieden erhitzt und aufgeschlemmten kohlensauren Baryt bis zum Aufhören des Brausens einträgt. Auf diesen Zusatz fällt neben dem sich bildenden phosphorsauren Baryt sofort das Harz heraus und bildet mit diesem und dem überschüssigen kohlensauren Baryt ein klumpiges Gemenge, von welchem

man die Flüssigkeit abgiesst. Es wird gewaschen, dann mit warmer verdünnter Salzsäure behandelt, wieder gewaschen und nun der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Die filtrirte, schön blau fluorescirende Lösung wird mit Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure gefällt und das ausgeschiedene weissliche Harz lange gewaschen. Es enthält aber nach dieser Behandlung immer noch kleine Mengen von Phosphorsäure. Bis auf Spuren entfernt man diese durch Auflösen des Harzes in verdünnter Kalilauge, Fällen des Harzes mit Salzsäure, anhaltendes Waschen mit Wasser und öftere Wiederholung dieser Behandlung.

Die Zusammensetzung des Eugenharzes steht in der Mitte zwischen dem der Eugensäure und dem einer nächst höheren Sauerstoffverbindung und es lässt sich demnach so wie das Bittermandelölharz als ein Uebergangsglied zweier um ein Atom Sauerstoff unterschiedener Verbindungen betrachten. Bei der trockenen Destillation erhält man ein kreosotartig riechendes Oel, welches eine grüne Eisenreaction giebt, während ein anderer Theil verkohlt wird. Mit Salpetersäure oxydirt liefert es fast nur Oxalsäure. Mit Kali oxydirt dagegen, beträchtliche Mengen *Protocatechusäure* neben etwas Essigsäure. Das Harz ist in alkoholischer Lösung durch Bleizucker fällbar, aus dem Niederschlage aber wurde keine Ferulasäure erhalten.

Einige andere Oele, auf welche die Versuche mit der Phosphorsäure ausgedehnt wurden, verhielten sich etwas abweichend.

*Cassiaöl* wird von der Phosphorsäure sofort heftig angegriffen. Selbst bei guter, äusserer Abkühlung wird das Gemisch schwarz, theerig, verdickt sich und wird endlich fest. Mit Wasser liess sich die Masse nur allmälig aufweichen, und beim Abfiltriren der sauren Flüssigkeit hinterblieb eine grosse Menge einer braunen, bröcklich pulverigen, huminartigen Verbindung, die getrocknet zu einem staubigen Pulver zerreiblich war und sich in Alkohol, Aether und verdünnten Laugen nur spurenweise löste.

*Rautenöl* verändert durch Phosphorsäure beim Stehen in gelinder Wärme seinen Geruch in einen terpentinölartigen, während der, in dem Oel befindliche Kohlenwasserstoff unverbunden die Masse durchtränkt.

Beim Aufweichen mit Wasser scheidet sich ein grünbraunes, dickliches Oel ab. Gewaschen und in einer Schale auf dem Wasserbade erwärmt, verflüchtigt sich der unangegriffen gebliebene Theil und es hinterbleibt ein zuletzt spröde werdendes dunkelbraunes Harz, welches mit Kali träge und unvollkommen verschmilzt und als Oxydationsproduct nur Spuren einer krystallinischen Verbindung mit violetter Eisenreaction giebt. Ganz ähnlich verhielten sich *Angelicaöl* und *Kümmelöl.*

*Guajacol* giebt, mit Phosphorsäure zu einem Brei vermischt, nach dem Stehen in der Wärme eine Masse, die, mit Wasser behandelt, ein dickes Oel abscheidet, von welchem grössere Wassermengen viel lösen. Wahrscheinlish ist es eine Phosphorsäureverbindung. Ein Theil desselben mit fünf Theilen Kalihydrat bis zur Wasserstoffent-

wicklung verschmolzen und weiter behandet wie früher, gab reichlich *Protocatechusäure.*

*Phenylalkohol* löst viel Phosphorsäure auf und giebt damit eine bisher noch nicht beschriebene Verbindung, über welche demnächst weiter berichtet werden wird.

*Anisstearopten.* Bei einem, wenn auch in anderer Absicht angestellten Versuche haben die Verf. gefunden, dass das Stearopten des Anisöles leicht und schnell seiner ganzen Menge nach verharzt werden kann. Sie suchten zu erfahren, ob sich dieses Stearopten, welches bekanntlich nach der Formel $\text{Є}_{10}H_{12}\Theta$ zusammengesetzt ist, nach dem jüngst von Peltzer (diese Zeitschr. N. F. 1, 722) und Kekulé (diese Zeitschr. N. F. 2, 113) beschriebenen Verfahren in ein Jodsubstitutionsproduct und dieses nach Art der Jodphenylsäure in ein Hydroxylsubstitutionsproduct verwandeln lässt $\text{Є}_{10}H_{11}J\Theta + H_2\Theta = \text{Є}_{10}H_{12}\Theta_2 + HJ$. $\text{Є}_{10}H_{12}\Theta_2$ aber ist die Formel der Eugensäure.

In diesem Sinne behandelten die Verf. Anisstearopten nach der von Körner (diese Zeitschr. N. F. 2, 148) gegebenen Gleichung mit Jodsäure und Jod unter Zusatz von Kalilösung, so dass die Flüssigkeit noch freies Jod enthielt. Bei gelindem Erwärmen schon verwandelte sich in wenig Augenblicken die ganze Menge des Stearoptens in eine braune Harzmasse, die in der Wärme fadenziehend, in der Kälte brüchig und spröde war, die sich in siedendem Alkohol nur theilweise löste und deren unlöslicher, jodfrei befundener Theil von Aether aufgenommen wurde und dadurch gereinigt werden konnte.

Dies Harz ist der Analyse nach nur um ein Geringes sauerstoffreicher als Anisstearopten. Mit Kali verschmolz es langsam und gab nur eine kleine, zur Analyse unzureichende Menge einer krystallisirten Verbindung, die, so weit es aus den Eigenschaften geschlossen werden konnte, Anissäure war.

**III. Ueber die Eugensäure.** Von Denselben. Vergleicht man die Formeln der Eugensäure und der Ferulasäure, so scheint es, dass diese beiden Säuren in derselben Beziehung stehen wie die Essigsäure und Oxalsäure:

| $\text{Є}_2H_4\Theta_2$ | $\text{Є}_2H_2\Theta_4$ | $\text{Є}_{10}H_{12}\Theta_2$ | $\text{Є}_{10}H_{10}\Theta_4$ |
|---|---|---|---|
| Essigsäure. | Oxalsäure. | Eugensäure. | Ferulasäure. |

Man kennt bis jetzt keinen Weg, um unmittelbar von der Essigsäure zur Oxalsäure oder rückwärts von dieser zur Essigsäure zu gelangen, so dass man vermittelst derselben prüfen könnte, ob eine solche Umwandlung auch zwischen der Eugensäure und der Ferulasäure möglich sei. Allein die fragliche Vermuthung würde schon sehr an Wahrscheinlichkeit gewinnen, wenn sich z. B. aus der Eugensäure ebenso als Hauptproduct *Protocatechusäure* erhalten liesse, wie das bei der Ferulasäure möglich ist. Dies gelingt mit grosser Leichtigkeit, und die Eugensäure ist, da das Nelkenöl jetzt sehr rein und wohlfeil im Handel zu haben ist, sehr brauchbar für die Darstellung

der Protocatechusäure. Zu diesem Zwecke löst man 3 Theile festes Aetzkali in einer geräumigen Silberschale in wenig Wasser, bringt dann 1 Theil eugensaures Kali (erhalten durch Vermischen des Nelkenöls mit starker alkoholischer Kalilösung und Abpressen des Krystallbrei's in einer Schraubenpresse) hinzu und erhitzt. Erst wenn das Kali als Hydrat schmilzt, vereinigt sich das eugensaure Salz damit unter Bräunung und wird bald breiig krümlich. Erhitzt man nun weiter, so schmilzt die Masse von Neuem, und nun beginnt die Oxydation unter einer Wasserstoffentwicklung und verläuft ziemlich schnell. In diesem Zeitpunct muss man das Ganze unausgesetzt rühren, sonst verglimmt die Masse leicht. Wenn der Schaum einzusinken beginnen will, entfernt man das Feuer, bringt vorsichtig Wasser auf die Masse und löst sie darin auf. Die braune Lösung wird dann mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, von einer gewissen Menge eines humusartigen Absatzes durch ein Filter getrennt und das Filtrat nach dem Abkühlen zweimal mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt ein dickflüssiger Rückstand, der bald krystallinisch erstarrt. Die abgepressten Krystalle werden in der mehrfach beschriebenen Weise gereinigt. Die erhaltene Protocatechusäure ist *gleich* mit der aus der Ferulasäure und den früher untersuchten Harzen gewonnenen.

Die Mutterlauge der Protocatechusäure enthält noch ein Zersetzungsproduct gelöst, welches sich immer dann bildet, wenn, was nicht leicht zu vermeiden ist, die Masse an einzelnen Stellen zu glimmen angefangen hatte. Sättigt man diese Laugen nach dem Verdünnen mit Soda ab und schüttelt die Flüssigkeit wieder mit Aether aus, so geht dieses Product in Lösung. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieb es als ein Syrup, der durch Destillation für sich gereinigt wurde. In dem fast farblosen Destillat entstanden Krystalle, die die Zusammensetzung des Brenzkatechins besassen.

Die Verbindung war durch essigsaures Bleioxyd fällbar, hatte jedoch einen niedrigeren Schmelzpunct als das Brenzkatechin, und vermuthlich enthielt sie etwas von dem isomeren Hydrochinon; sie gab auch mit Eisenchlorid ausser einer grünen Färbung noch eine Ausscheidung eines schwarzgrünen Niederschlages. Die ölige Flüssigkeit, in der sich die kleine Menge dieser Krystalle gebildet hatte, krystallisirte, obwohl sie die Reactionen der Krystalle zeigte, so lange nicht, dass man sie für das mit Hydrochinon und Brenzkatechin isomere Oel hätte halten können, welches H. Müller aus dem Kreosot mit Jodmethyl erhalten hat (Zeitschr. Ch. Pharm. 1864, 704).

Es ist zweckmässig, die Zersetzung der Eugensäure nicht mit zu grossen Mengen auszuführen. Mit 20 Grm. eugensaurem Kali lässt sich die Zersetzung eben noch gut leiten. Die Zersetzung verläuft nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{\mathrm{C_{10}H_{12}O_2}}_{\text{Eugensäure.}} + 7\,\mathrm{O} = \mathrm{C_7H_6O_4} + \underbrace{\mathrm{C_2H_4O_2}}_{\text{Essigsäure.}} + \mathrm{CO_2} + \mathrm{H_2O}$$

$$\underbrace{C_{10}H_{10}O_4}_{\text{Ferulasäure.}} + 4\,O = C_7H_6O_4 + \underbrace{C_2H_4O_2}_{\text{Essigsäure.}} + CO_2$$

**IV. Ueber das Umbelliferon.** Von Denselben. Das Umbelliferon (Ann. Ch. Pharm. 115, 15 u. 119, 260) wurde aus dem in Alkohol löslichen Theil des Galbanums dargestellt. Die Ausbeute daran ist um so reichlicher, bei je höherer Temperatur man das Harz destillirt. Bei sehr langsamer Destillation erhält man oft nur Spuren davon. Das ölige blaugrüne Destillat erstarrt bald zu einem grünlichen Brei, aus welchem durch Pressen zwischen Leinwand das Rohproduct getrennt wurde, welches man hierauf in einer Schraubenpresse von dem grössten Theil des anhängenden Oeles befreite. Durch öfteres Umkrystallisiren wurde es dann weiter gereinigt.

5 Grm. desselben wurden mit der dreifachen Menge festen Aetzkalis so lange geschmolzen, bis eine starke Wasserstoffentwicklung eintrat, und Proben der in Wasser gelösten Schmelze durch eine Säure nicht mehr getrübt wurden; dann wurde das Ganze in Wasser aufgenommen, mit Schwefelsäure abgesättigt, filtrirt, mit Aether einige Male ausgeschüttelt und die ätherische Lösung abdestillirt. Es hinterblieb ein dicker, bald krystallisirender Rückstand, und es war leicht die Krystalle als *Resorcin* wieder zu erkennen.

Ausser dem Resorcin und Kohlensäure, die sich beim Absättigen der Schmelze reichlich entwickelte, wurde kein weiteres Zersetzungsproduct gefunden, und die Menge des ersteren ist auch bedeutend genug, um die Abwesenheit anderer Producte zu erklären.

Das Umbelliferon hat dieselbe Zusammensetzung wie das Chinon $C_6H_4O_2$ und Mössmer (Ann. Ch. Pharm. 119, 260) hat eine Bromverbindung desselben untersucht, die mit der Formel $C_6H_2Br_2O_2$ im Einklang steht. Die Bildung des Resorcins schiene demnach einfach zu sein: $C_6H_4O_2 + H_2 = C_6H_6O_2$. Allein dem widerspricht, dass das Resorcin aus dem Umbelliferon in Folge einer Oxydation hervorgeht, dann aber auch, dass bei der Einwirkung des frei werdenden Wasserstoffes auf das Umbelliferon eine ganz andere Verbindung gebildet wird, deren Zusammensetzung darthut, dass das Umbelliferon nicht isomer, sondern nur polymer mit dem Chinon sein kann.

Erhitzt man eine mit etwas Natronlauge alkalisch gemachte nicht zu verdünnte Lösung von Umbelliferon, die sich in einem mit einem umgekehrten Kühler verbundenen Kolben befindet, mit Natriumamalgam bis zur Entfärbung oder so lange, bis eine herausgenommene Probe der Flüssigkeit beim Absättigen keine Ausscheidung von Umbelliferon mehr giebt, übersättigt dann das Ganze mit verdünnter Schwefelsäure, filtrirt die meist etwas trübe Flüssigkeit und schüttelt sie nach dem Auskühlen mit Aether aus, so nimmt der Aether eine Verbindung auf, die nach dem Abdestilliren desselben am besten so gereinigt wird, dass man den Destillationsrückstand in warmem Wasser löst, mit etwas Bleizuckerlösung von einer gewissen Menge einer gleichzeitig gebildeten dadurch fällbaren Verbindung (*a*) befreit, die

Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff entbleit und das farblose Filtrat bei ganz gelinder Wärme oder besser noch unter der Luftpumpe eindampft. Es bilden sich dann farblose, gut ausgebildete körnige Krystalle und Krystallkrusten, die durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt werden können. Die neue Verbindung ist eine Säure, die die Verf. *Umbellsäure* nennen und hat folgende Eigenschaften: farblos, Geschmack und Reaction sauer, zersetzt mit Leichtigkeit kohlensaure Salze, nicht sehr löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether, giebt mit Eisenchlorid eine grüne Farbenreaction, wird verändert durch Einwirkung der Luft auf alkalische Lösungen, nicht gefällt durch neutrale Metallsalzlösungen, reducirt kalische Kupferoxydlösung in der Hitze, in der Kälte eine ammoniakalische Silberlösung, löst sich in erwärmter Schwefelsäure mit gelber Farbe und wird in wässeriger Lösung durch Bromwasser flockig gefällt. Bei 100° C. entweicht kein Wasser, und die Analyse ergab: $C_9H_{10}O_4$.

Trocknet man die Verbindung über 100°, so steigt der Gehalt an Kohlenstoff und der Wasserstoff wird kleiner. Sie verliert also Wasser, allein nur in Folge einer beginnenden Zersetzung. Sie wird dabei gelb und schmilzt.

Als Bestätigung für die Formel $C_9H_{10}O_4$ lassen sich zwei Salze: mit Baryum und Calcium anführen, die, wenn auch nicht krystallisirt (die Säure scheint überhaupt nur amorphe Verbindungen zu geben), doch den Formeln $C_9H_9CaO_4$ und $C_9H_9BaO_4$ genügend entsprechen. Sie wurden durch Absättigen der Lösung der Säure mit den kohlensauren Salzen dieser Metalle in der Hitze erhalten.

Die Filtrate trockneten firnissartig ein, und die bei 105° getrockneten Massen gaben völlig weisse Pulver.

Die Umbellsäure giebt, mit schmelzendem Kali oxydirt, ebenso Resorcin wie das Umbelliferon. Nimmt man diesen Bestimmungen nach für die Umbellsäure die Formel $C_9H_{10}O_4$ an, so folgt daraus, dass das Umbelliferon nicht sowohl durch $C_6H_4O_2$ als durch $C_9H_6O_3$ ausgedrückt wird und dann erfolgt die Bildung der Umbellsäure nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_9H_6O_3}_{\text{Umbelliferon.}} + H_2 + H_2O = \underbrace{C_9H_{10}O_4}_{\text{Umbellsäure}^{1)}}$$

Für die Bildung des Resorcins aus Umbelliferon hätte man: $C_9H_6O_3 + 5O = C_6H_6O_2 + 3CO_2$.

1) Neben der Umbellsäure fand sich bei der Behandlung des Umbelliferons mit Wasserstoff stets mehr oder weniger von einer amorphen Verbindung gebildet, die durch Bleizuckerlösung in backenden Flocken fällbar ist. (Niederschlag *a*). Durch Zersetzen des Bleiniederschlages mit Schwefelwasserstoff unter heissem Wasser wurde sie abgeschieden und beim Eindampfen der Lösung als ein gummiartiger Rückstand erhalten, der in kaltem Wasser sehr wenig, in grösseren Mengen heissen leicht löslich ist, bei dem jedoch alle Versuche ihn zu krystallisiren vergeblich blieben. Nur um eine ungefähre Vorstellung von seiner Zusammensetzung zu erhalten, wurde er nach dem Trocknen bei 100°, wobei er zu einem Pulver zerreiblich wurde, analysirt. Man erhielt C 66,4; H 5,5.

*Umbelliferon und Jodwasserstoff.* Kocht man Umbelliferon mit Jodwasserstoff von 1,7 spec. Gew. einige Stunden, so findet man den grössten Theil desselben in eine dunkelbraune harzige Masse verwandelt. Die Flüssigkeit enthält freies Jod, sonst aber nur Spuren kohlenstoffhaltiger Verbindungen gelöst. Das braune Zersetzungsproduct lässt sich durch ammoniakhaltigen Alkohol zu einer blutrothen Flüssigkeit auflösen, die durch Wasser ziemlich vollständig in rothbraunen Flocken gefällt wird, welche zu einem rothen Pulver austrocknen.

Sie waren übrigens auch durch wiederholte Operationen dieser Art nicht von kleinen Mengen Jod zu befreien und liessen sich nicht krystallisirt erhalten. Die beschränkte Menge erlaubte nicht viele Versuche.

---

## Ueber das Atropin.

Von W. Lossen.

(Ann. Ch. Pharm. 138, 230.)

Wie der Verf. bereits früher (d. Zeitschr. N. F. 1, 359, Anmerk.) erwähnt hat, entsteht bei der Spaltung des Atropins mit rauchender Salzsäure neben dem Tropin $\text{Є}_8H_{15}N\Theta$ ein Gemisch von 3 Säuren. Die erste derselben, welcher die Formel $\text{Є}_9H_{11}\Theta_3$ zukommt, nennt der Verf. jetzt *Tropasäure*, die zweite ist gleich mit Kraut's *Atropasäure* $\text{Є}_9H_8\Theta_2$, die dritte, *Isatropasäure*, ist mit der zweiten isomer. Die beiden letzteren Säuren können aus der Tropasäure dargestellt werden. Die Spaltung des Atropins erfolgt demnach zunächst nach der Gleichung:

$$\text{Є}_{17}H_{23}N\Theta_3 + H_2\Theta = \text{Є}_9H_{10}\Theta_3 + \text{Є}_8H_{15}N\Theta.$$

Die gebildete Tropasäure verliert bei weiterer Einwirkung von Barythydrat oder Salzsäure die Elemente des Wassers und geht in Atropasäure und Isatropasäure über.

Hat man Atropin mehrere Stunden lang mit rauchender Salzsäure auf 120—130° erhitzt, so findet sich am Boden der Flüssigkeit eine halbflüssige Schicht, welche die gebildeten Säuren enthält. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich noch mehr davon ab. In der Lösung bleibt neben salzsaurem Tropin fast nur Tropasäure, die mit Aether ausgezogen werden kann. Das ungelöste Säuregemisch wird in kohlensaurem Natron gelöst und die verdünnte Lösung mit Salzsäure versetzt. Die in Wasser so gut wie unlösliche Isatropasäure scheidet sich ab, während die ziemlich leicht lösliche Tropasäure und die nur in geringer Menge gebildete Atropasäure gelöst bleiben und der Lösung mit Aether entzogen werden können. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand mit Benzol behandelt, worin

sich fast nur die Atropasänre löst, welche nach dem Verdunsten des Benzols krystallinisch zurückbleibt und durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser leicht von den letzten Spuren von Tropasäure befreit werden kann. Die vom Benzol nicht gelöste Tropasäure wird gleichfalls durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. — Die mit Salzsäure gefällte Isatropasäure enthält meistens noch eine halbflüssige, nicht krystallisirende, bis jetzt noch nicht weiter untersuchte Säure, welche durch Waschen mit wenig absolutem Aether entfernt werden kann. Die zurückbleibende Isatropasäure wird in Alkohol gelöst und diese Lösung mit Wasser bis zur Trübung versetzt, worauf die Säure sich bei ruhigem Stehen in Krystallen absetzt.

1. *Tropasäure* $C_9H_{10}O_3$ krystallisirt aus heissem Wasser in feinen prismatischen Krystallen, welche concentrisch zu halbkugelförmigen, blumenkohlartigen Massen vereinigt sind. Sie ist löslich in Alkohol und Aether und in 49 Th. Wasser von $14\frac{1}{2}{}^0$, schmeckt sauer, schmilzt bei $117—118^0$ und ist zwar ohne Verkohlung, aber doch nicht ohne Zersetzung flüchtig.

*Tropasaures Calcium* $Ca(C_9H_9O_3)_2 + 4H_2O$ zeigt die Eigenschaften von Kraut's atropasaurem Calcium (s. diese Zeitschr. N. F. 1, 104), es krystallisirt in den von Kraut beschriebenen characteristischen viereckigen Tafeln, deren Winkel fast genau so gefunden wurden, wie die von Kraut gemessenen. Was Kraut für atropasaures Calcium hielt, war demnach tropasaures. Das Salz verliert schon an der Luft Wasser, wird bei $120^0$ wasserfrei und zersetzt sich bei $180—200^0$.

*Tropasaures Baryum* krystallirt gut. *Tropasaures Silber* $C_8H_9AgO_3$ wurde durch Fällen des Calciumsalzes mit salpetersaurem Silber und Umkrystallisiren des Niederschlags aus heissem Wasser dargestellt. Es wird schon bei $110—120^0$ zersetzt.

2. *Atropasäure* $C_9H_8O_2$. Die gereinigte Säure besitzt die Eigenschaften der von Kraut beschriebenen Säure. Sie bildet sich aus der Tropasäure, wenn diese mit einer concentrirten Lösung von Barythydrat 10—12 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr auf ungefähr $130^0$ erhitzt wird.

*Atropasaures Calcium* $Ca(C_9H_7O_2)_2 + 2H_2O$ schied sich aus der stark concentrirten Lösung in kleinen nadelförmigen Krystallen ab, der Rest trocknete zu einer undeutlich krystallinischen Masse ein.

Kraut scheint beide Säuren Tropasäure und Atropasäure unter Händen gehabt zu haben, die Tropasäure jedenfalls als Calciumsalz. Nach Kraut löst sich die Atropasäure in 692,5 Th. Wasser von $19,1^0$, nach des Verf.'s Bestimmungen in 790 Th. Wasser, welches wahrscheinlich um einige Grade niedriger als $19^0$ war. Da die Tropasäure viel leichter löslich ist, so ist leicht einzusehen, dass Kraut nach mehrmaligem Umkrystallisiren reine Atropasäure haben musste.

3. *Isatropasäure* $C_9H_8O_2$ ist in kaltem Wasser beinahe unlöslich, in kochendem sehr wenig, auch in Aether nur schwierig und in Alkohol weniger löslich, als die isomere Atropasäure. Sie verflüch-

tigt sich nicht bei 120° und schmilzt erst bei ungefähr 200°. Aus der alkoholischen mit Wasser versetzten Lösung scheidet sie sich allmälig in mikroskopischen, dünnen rhombischen Plättchen aus, deren stumpfe Winkel abgestumpft waren. — Die nämliche Säure entsteht, wenn reine Tropasäure einige Stunden lang mit conc. Salzsäure auf 140° erhitzt wird. Sie ist mit der Zimmetsäure ebenso wenig identisch, wie die *Atropasäure*.

*Verhalten des Atropins gegen Jodäthyl.* Wird eine alkoholisch-ätherische Lösung von Atropin mit Jodäthyl im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade erhitzt, so scheidet sich bald krystallinisches Aethylatropiniumjodid aus. Dieses wurde mit Chlorsilber in chlorwasserstoffsaures Salz übergeführt. Letzteres gab mit Platinchlorid einen in kaltem Wasser sehr schwer löslichen Niederschlag, der aus siedendem Wasser in orangefarbenen Blättchen krystallisirte, welche unter dem Mikroskop als rhombische Tafeln erschienen. Zusammensetzung: $2(C_{19}H_{27}NO_3,HCl),PtCl_4$. Das Aethylatropiniumjodid gab, mit Silberoxyd zersetzt, eine in Wasser sehr leicht lösliche, syrupförmige, nicht krystallisirende Base, wahrscheinlich also ein Ammoniumoxydhydrat. Die alkoholische Lösung dieser Base wurde von Neuem mit Jodäthyl erhitzt. Es schied sich rasch wieder ein jodwasserstoffsaures Salz ab, welches mit Chlorsilber in chlorwasserstoffsaures Salz verwandelt wurde. Die Lösung dieses letzteren Salzes gab mit Platinchlorid keinen Niederschlag, erst als sie ziemlich weit abgedampft und dann mit Alkohol versetzt wurde, schied sich ein krystallinisches Platinsalz ab, welches der Verf. durch die Analyse und eine vergleichende Untersuchung als identisch mit Kraut's Aethyltropinplatinchlorid erkannte. Der Verf. vermuthet, dass bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Aethylatropiniumoxydhydat eine Spaltung stattgefunden habe, bei der neben jodwasserstoffsaurem Aethyltropin Tropasäure und Alkohol oder Tropasäureäther entstanden sei[1]).

---

# Ueber einige salpetrigsaure Nickel- und Kobaltverbindungen.

Von O. L. Erdmann.[2])

(J. pr. Chem. 97, 385.)

Die Zusammensetzung des leicht löslichen salpetrigsauren Nickeloxydulkali fand der Verf. in Uebereinstimmung mit den früheren Ana-

1) Es erscheint uns viel wahrscheinlicher, dass schon beim Behandeln des Aethylatropiniumjodids mit Silberoxyd die frei gewordene Base sich durch überschüssiges Silberoxyd, sowie das Atropin durch Barythydrat, in Tropasäure und Aethyltropin gespalten habe. Letzteres ist nach Kraut amorph und giebt mit Jodäthyl wieder jodwasserstoffsaures Aethyltropin. F.

2) Vergl. die vorläufige Mittheilung diese Zeitschr. N. F. 1, 140.

lysen von Lang und Rammelsberg = $2(KONO_3) + NiONO_3 + HO$.

*Salpetrigsaurer Nickeloxydul-Kali-Kalk* $NiO,CaO,KO + 3NO_3$. Dieses Salz bildet den gelben Niederschlag, der beim Vermischen einer kalkhaltigen Nickellösung mit überschüssigem salpetrigsaurem Kali oder beim Zusammenbringen einer Lösung von salpetrigsaurem Nickeloxydul-Kali mit Chlorcalcium entsteht. Aus concentrirten Lösungen fällt die Verbindung so vollständig heraus, dass die Flüssigkeit nur noch blassgrünlich gefärbt bleibt. Freie Essigsäure, wenn sie nicht in sehr grossem Ueberschuss vorhanden ist, verhindert die Fällung nicht. Der Niederschlag ist sehr wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich reichlich in siedendem, wodurch jedoch ein Theil desselben zersetzt wird, unter Bildung von Stickoxyd und Abscheidung eines grünen Niederschlages, der wesentlich Nickeloxydulhydrat oder eine sehr basische Verbindung von Nickeloxydul mit salpetriger Säure und Wasser ist. Der durch rasche Fällung erzeugte und darum sehr fein vertheilte Niederschlag zersetzt sich schon theilweise beim Waschen mit kaltem Wasser. Die in der Wärme bereitete concentrirte wässrige Lösung setzt beim Erkalten einen gelben Bodensatz ab. Die rasch ausgeschiedene Verbindung zeigt unter dem Mikroskop nur durchsichtige, unbestimmt eckige Körner, die langsamer ausgeschiedene dagegen besteht aus durchsichtigen, gelblichen, oft sehr schön ausgebildeten regulären Octaëdern. In Alkohol ist das Salz unlöslich. Bei 130—140° giebt es kein Wasser ab, stärker erhitzt schmilzt es unter Zersetzung. Wasser zieht aus der geglühten Masse Kalk und salpetrigsaures Kali aus und hinterlässt Nickeloxydul.

*Salqetrigsaurer Nickeloxydul-Kali-Baryt* $NiO,BaO,KO + 3NO_3$ ist bereits von Lang (Pogg. Ann. 118, 296) beschrieben und analysirt worden. Er ist ein braungelber krystallinischer Niederschlag, der sich beim Aufbewahren unter Entwicklung salpetrigsaurer Dämpfe und mit Hinterlassung einer grünlich weissen Salzmasse zersetzt.

*Salpetrigsaurer Nickeloxydul-Kali-Strontian* $NiO,SrO,KO+3NO_3$. Röthlichgelber krystallinischer Niederschlag, in kaltem Wasser wenig löslich, aus heissem Wasser krystallisirt er in sehr harten, aus mikroskopischen Würfeln bestehenden Krusten aus.

Diesen Nickelverbindungen entsprechen analog zusammengesetzte *Kobaltverbindungen*. Kobaltchlorür in conc. Lösung mit salpetrigsaurem Kali im Ueberschuss versetzt, giebt einen schwarzgrünen, krystallinischen Niederschlag. Noch schöner tiefgrün ist der Niederschlag, der bei Gegenwart von Chlorbaryum oder Chlorstrontium entsteht. Die Niederschläge bilden sich indess nur in concentrirten Lösungen und werden durch Auswaschen mit Wasser zersetzt und in ein gelbes Pulver verwandelt; selbst beim Abfiltriren und Auspressen zwischen Papier werden sie, wenigstens theilweise gelb, was indess nicht auf einer Oxydation auf Kosten der Luft beruht, denn bei Versuchen in einem abgeschlossenen Raume zeigte sich keine Spur von Absorption. Schnell getrocknete kleine Mengen bleiben dunkelgrün, sowie sie aber

von Wasserdämpfen getroffen werden, färben sie sich gelb. Die Gelbfärbung tritt sofort ein, wenn man die Salze mit vielem ausgekochten Wasser übergiesst. Dass Wasser färbt sich dabei rosenroth und liefert nach dem Verdampfen wieder eine dunkelgrüne Masse, die bei neuem Wasserzusatz abermals wieder gelb wird. Die Analysen ergaben Zahlen, welche nahezu mit den Formeln der entsprechenden Nickelsalze übereinstimmten.

*Salpetrigsaures Diamin-Nickeloxydul* $NiO_2NH_3 + NO_3$. Beim Vermischen neutraler Lösungen von essigsaurem Nickel und salpetrigsaurem Ammon entsteht eine grüne Lösung, die sich bald, besonders bei Einwirkung der gelindesten Wärme unter Abscheidung eines grünen Niederschlags zersetzt. Ein sofortiger Zusatz einer grossen Menge von absolutem Alkohol verhindert diese Zersetzung und es setzen sich dann nach längerem Stehen in der Kälte kleine kirschrothe, glänzende Krystalle ab. Dieselben Krystalle erhält man auch aus einer ammoniakalischen Lösung bei reichlichem Zusatz von absolutem Alkohol, ja es scheint, als ob ein Ammoniaküberschuss der Bildung der Krystalle günstig sei. Die Mutterlauge von den Krystallen entwickelt beim Abdampfen im Vacuum über Schwefelsäure Aldehydgeruch, ohne neue Krystalle zu liefern. Die Krystalle scheinen monoklinoëdrisch zu sein, sie lösen sich in kaltem Wasser mit grüner Farbe, werden dadurch aber und ebenso an feuchter Luft rasch zersetst; in Alkohol sind sie völlig unlöslich. Bei 100 blähen sie sich unter Grünfärbung und Entwicklung von Ammoniak auf und hinterlassen bei stärkerem Erhitzen Nickeloxydul. Der Verf. glaubt, dass in diesen Krystallen eine gepaarte Base $NiO_2NH_3$ enthalten sei, welche er *Diamin-Nickeloxydul* nennt.

Fischer's *gelbes Salz, das sogenannte salpetrigsaure Kobaltoxydkali.* Bei Vermischen von Kobaltsalzen mit überschüssigem salpetrigsaurem Kali erhält man verschiedene Producte, je nachdem die Kobaltlösung sauer oder neutral ist.

a. *Salz aus neutraler Lösung.* Aus der trüben Mischung setzt sich nach und nach ein gelbes krystallinisches Pulver ab, welches man aus grossen Mengen von Flüssigkeit oft in gut ausgebildeten mikroskopischen Würfeln erhält, von denen 4 bis 6 zu sternförmigen Figuren gruppirt sind. An der Oberfläche bilden sich gelbbraune krystallinische Krusten, oft mit einzelnen grossen aber undeutlich entwickelten Krystallen besetzt. Eine Sauerstoffabsorption findet bei der Bildung dieser Verbindung entschieden nicht statt. In kaltem Wasser ist das Salz unlöslich, dagegen löslich in siedendem mit rother Farbe. Diese Lösung enthält Oxydul und giebt beim Abdampfen viel gelbes Pulver. In essigsaurem Kali löst es sich, obgleich nicht reichlich, mit violetter Farbe. Der durch die Analyse gefundenen Zusammensetzung des Salzes entpricht am besten die Formel: $\left.\begin{matrix} 3\,CoO \\ 3\,KO \end{matrix}\right\} 6\,NO_3 + HO$.

b. *Salz aus saurer Lösung.* Bei Gegenwart von freier Essigsäure erfolgt der Absatz des sich bildenden gelben Pulvers schneller

und dasselbe nimmt in der Regel eine hellere gelbe Farbe an, als in neutralen Lösungen. Ist der Zusatz von Essigsäure nicht sehr bedeutend gewesen, so wird die anfangs stark saure Flüssigkeit in dem Masse als der Absatz des gelben Salzes erfolgt, neutral, ja sogar endlich schwach alkalisch. Es scheint, dass das, was man bisher als Fischer'sches Salz bezeichnet hat, in vielen Fällen ein Gemenge der zwei Verbindungen gewesen ist, von denen die eine sich aus neutraler, die andere aus saurer Lösung bildet. Setzt man aber gleich anfangs einen so grossen Ueberschuss von Essigsäure zu, dass sich salpetrige Säure entwickelt, so erhält man sogleich ein Product, welches von dem aus neutraler Lösung sich bildenden wesentlich verschieden ist. Unter dem Mikroskop betrachtet, besteht das Salz aus farrenkrautähnlichen, zu vier- und sechsstrahligen Sternen gruppirten Blättchen, die sich bisweilen deutlich neben den Würfelchen des Salzes aus neutraler Lösung erkennen lassen. In essigsaurem Kali ist die Verbindung unlöslich. Gegen Wasser verhält sie sich wie die in neutraler Lösung gebildete, die siedend bereitete Lösung giebt beim Eindampfen dem Anschein nach das ursprüngliche Product wieder. Beim Erhitzen entwickelt es salpetrige Säure. Die bei der Analyse gefundenen Zahlen weichen nicht unbedeutend von denen ab, welche Stromeyer erhielt. Es lassen sich daraus mehrere Formeln ableiten. Während das Verhältniss der Elemente in dem aus neutraler Lösung erhaltenen Salze $= Co_3K_3N_6$ ist, stellt es sich bei dem aus saurer Lösung $= Co_2K_3N_6$. Nimmt man das Kobalt als Oxydul in der Verbindung an, so erhält man die Formel $2CoO, 3KO, 6NO_3 + 3HO$, will man aber, wie das gewöhnlich geschieht, in dem Salze Kobaltoxyd annehmen, so lässt sich die Formel $Co_2O_3, 3KO, 6NO_3 + 3HO$ aufstellen, welche nur durch ein Plus von 1 Aeq. $NO_3$ sich von Stromeyer's Formel unterscheidet.

Eine dem Fischer'schen Salz entsprechende *Ammoniumverbindung* erhält man, wenn man salpetrigsaures Ammon im Ueberschuss zu einer mit Essigsäure versetzten Lösung von Kobaltchlorür bringt. Es findet dabei ein starkes Aufbrausen statt und das sich entwickelnde Gas scheint Stickstoff zu sein. Bei Zusatz von sehr viel starker Essigsäure entstehen Dämpfe von salpetriger Säure. Die Ammoniumverbindung besteht aus mikroskopischen Würfeln, die sich mit einer Lösung von essigsaurem Kali und nacher mit Alkohol auswaschen lassen. Die Analyse ergab entsprechend der Kaliverbindung die Formel $2CoO, 3NH_4O, 6NO_3 + 3HO$ oder $Co_2O_3, 3NH_4O, 6NO_3 + 3HO$. In kaltem Wasser ist das Salz etwas mit gelber Farbe löslich. Diese Lösung giebt weder mit vorsichtig zugesetztem kohlensaurem Ammon, noch mit Kali einen Niederschlag, woraus der Verf. den Schluss zieht, dass die Verbindung kein Salz des Kobaltoxyduls oder Kobaltoxyds im gewöhnlichen Sinne ist. Erst nach langem Stehen wird die mit Kali versetzte Lösung dunkler und setzt später einen grünlichen, bräunlich werdenden Niederschlag ab. Salpetersaures Silber giebt nach einiger Zeit unter Entfärbung der Flüssigkeit Flitterchen und

später deutliche Krystalle von salpetrigsaurem Silber. Beim Kochen nimmt die gelbe Lösung ohne Gasentwicklung eine hellröthliche Farbe an und erhält dann ein Kobaltoxydsalz, denn sie giebt dann mit wenig kohlensaurem Ammon einen rosenrothen, mit Kali einen grünen Niederschlag. Auch auf das feste Salz wirkt Kalilauge nur sehr langsam ein und färbt es oberflächlich bräunlich. Essigsäure und verdünnte Mineralsäuren treiben aus der Lösung des gelben Salzes keine salpetrige Säure aus, wohl aber thut dies concentrirte Schwefelsäure.

*Salpetrigsaures Diamin-Kobaltoxyd mit salpetrigsaurem Kali.* Wird eine Kobaltchlorürlösung mit viel Salmiak und darauf mit überschüssigem salpetrigsaurem Kali versetzt, so scheidet sich zuerst, besonders in gelinder Wärme in reichlicher Menge eine gelbe Verbindung oft in glimmerartig glänzenden Schüppchen von gelber oder gelblich grüner Farbe ab, während die Flüssigkeit stark sauer wird und salpetrige Säure entwickelt. Später setzt die Flüssigkeit braungelbe, in Wasser lösliche Krystalle ab. Die gelben Schuppen haben keine constante Zusammensetzung, sie scheinen wesentlich aus dem Fischer'schen Salze, gemengt mit einer Ammonverbindung zu bestehen. Die braunen Krystalle lassen sich leicht durch Umkrystallisiren reinigen. Sie bilden glasglänzende, braungelbe Prismen. Ihre dunkelgelbe wässrige Lösung giebt weder mit Kali noch mit kohlensaurem Ammon Niederschläge. Beim Erhitzen in einer offenen Platinschale entwickeln die Krystalle Ammoniak, in einer engen Glasröhre aber salpetrige Säure. Die Analyse ergab die Formel $Co_2O_3 2NH_3, 3NO_3 + KONO_3$.

*Salpetrigsaures Diamin-Kobaltoxyd mit salpetrigsaurem Silber* $Co_2O_3 2NH_3, 3NO_3 + AgONO_3$. Die Lösung des vorhergehenden Salzes giebt mit salpetersaurem Silber eine gelbe oder orange Fällung, die sich in heissem Wasser löst und daraus in Formen krystallisirt, die oft mit Nägeln, Meisseln u. s. w. Aehnlichkeit haben, oft aber auch in schönen Kreuzen, meist aber in orangegelben Blättchen. Später erscheinen weisse Nadeln von salpetrigsaurem Silber.

*Salpetrigsaures Diamin-Kobaltoxyd mit salpetrigsaurem Ammon* $Co_2O_3 2NH_3, 3NO_3 + NH_4ONO_3$ entsteht beim freiwilligen Verdunsten einer Mischung von neutralem Kobaltchlorür mit neutralem salpetrigsauren Ammon. Ist die Lösung etwas sauer, so setzt sie zuerst mehr oder weniger von der ammonhaltigen, dem Fischer'schen Salz entsprechenden Verbindung ab, später erscheinen braune Krystalle, welche denen des Kalisalzes im Aeussern völlig ähnlich sind. Die Lösung giebt mit Kali in der Kälte Ammoniak, aber keine Fällung, beim Erhitzen entsteht ein brauner Niederschlag. Gegen salpetersaures Silber verhält es sich wie das Kalisalz.

*Salpetrigsaures Triamin-Kobaltoxyd* $Co_2O_3 3NH_3 + 3NO_3$. Versetzt man Kobaltchlorür mit überschüssigem salpetrigsaurem Kali und Aetzammoniak, so färbt sich die Lösung an der Luft von der Oberfläche aus dunkel und setzt allmählich bräunlich gelbe blätterige Krystalle ab, die mit kaltem Wasser ausgewaschen werden können. In siedendem Wasser lösen sie sich ziemlich leicht und scheiden sich

beim Erkalten in glänzenden, tiefgelben flachen Nadeln oder Blättchen wieder aus. Bei längerem Erhitzen zersetzt sich die Lösung unter Abscheidung von Kobaltoxyd. Kohlensaures Ammon und Aetzkali sind ohne Wirkung auf die Lösung. Auch auf die feste Substanz wirkt Kali in der Kälte nicht ein. In der Siedhitze zersetzt Kali die Verbindung unter Ammoniakentwicklung und Abscheidung von braunem Oxyd.

---

# Ueber Scheidung der Zirkonerde von Titansäure und einigen anderen Substanzen, sowie wiederholte Prüfung des Aeschynits auf einen Gehalt an Zirkonerde.

Von K. Hermann.

(J. pr. Chem 97, 337.)

1. *Trennung der Zirkonerde von der Titansäure.* Fügt man zu einer sehr verdünnten Zirkonerdelösung (10 Th. bas. salzsaure Zirkonerde in 1000 Th. Wasser) oxalsaures Ammon, so entsteht anfänglich eine Trübung, die sich aber im Ueberschuss des Oxalats wieder vollständig löst. Giesst man diese Lösung in eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Ammon, so bleibt sie klar und setzt auch nach längerem Stehen keine Spur eines Niederschlags ab. Eine sehr verdünnte Lösung von Titansäure in Salzsäure verhält sich gegen oxalsaures Ammon ebenso, aber wenn die Lösung der oxalsauren Ammoniak-Titansäure in concentrirtes kohlensaures Ammon gegossen wird, scheidet sich der grösste Theil der Titansäure als Hydrat ab. Behandelt man ein Gemisch von Zirkonerde und Titansäure auf dieselbe Weise, so wird der grösste Theil der Titansäure frei von Zirkonerde gefällt, während die Zirkonerde mit dem Rest der Titansäure als $^1/_6$ titansaure Zirkonerde ($6(ZrO)TiO_2$) gelöst bleibt. Aus dieser Verbindung kann man die Zirkonerde leicht in reinem Zustande darstellen, indem man ihre Lösung in Salzsäure der Krystallisation unterwirft, wobei reine basisch salzsaure Zirkonerde krystallisirt, während die Titansäure vollständig in der sauren Mutterlauge gelöst bleibt.

2. *Trennung der Zirkonerde von der Thonerde.* Die Auflösung beider Erden in Salzsäure wird mit überschüssigem oxalsaurem Ammon versetzt, wodurch die Thonerde gefällt wird, während die Zirkonerde gelöst bleibt und aus dem Filtrat durch Ammoniak gefällt werden kann.

3. *Trennung der Zirkonerde von den Cerbasen, der Yttererde und dem Eisenoxyd.* Diese Trennung erfolgt vollständig durch Kochen der Lösung mit unterschwefligsaurem Natron, jedoch muss die Lösung

so verdünnt sein, dass auf 1 Th. der Oxyde 100 Th. Wasser kommen, weil sonst neben der Zirkonerde unterschwefligsaure Cerbasen gefällt werden. Man setzt so viel unterschwefligsaures Natron hinzu, dass auf 1 Th. der Oxyde 4 Th. des Salzes kommen, erhitzt zum Sieden, filtrirt die gefällte unterschwefligsaure Zirkonerde ab, schmilzt sie, nach dem Glühen für sich, mit saurem schwefelsaurem Ammon, löst in Wasser und fällt die Zirkonerde mit Ammoniak.

4. *Trennung von Zirkonerde, Titansäure, Thonerde, Cerbasen, Yttererde und Eisenoxyd.* Durch Kochen mit unterschwefligsaurem Natron werden ausser Zirkonerde auch Titansäure und Thonerde gefällt, letztere indess nicht vollständig. Es bleibt dabei 1 Th. Thonerde in ungefähr 1200 Th. Flüssigkeit gelöst. Diese gelöst gebliebene Thonerde muss daher jedesmal durch eine eigene Analyse mit abgewogenen Mengen der gefundenen Bestandtheile controlirt und dann der durch das unterschwefligsaure Natron abgeschiedenen Menge hinzugerechnet werden. Der mit unterschwefligsaurem Natron erhaltene Niederschlag von Zirkonerde, Titansäure und Thonerde wird noch nass in Salzsäure gelöst, vom Schwefel abfiltrirt, die Lösung im Wasserbade bis zur Syrupconsistenz verdunstet, darauf wieder in Wasser gelöst und auf 1 Th. der Oxyde 4 Th. krystallisirtes oxalsaures Ammon hinzugesetzt. Dadurch wird die Thonerde abgeschieden. Im Filtrat werden Titansäure und Zirkonerde, wie oben beschrieben, getrennt.

Mit Benutzung dieser Methode hat der Verf. den Aeschynit von Neuem analysirt und namentlich auf einen etwaigen Gehalt an Zirkonerde untersucht. Es erwies sich jedoch, dass das Mineral keine Spur von Zirkonerde enthielt. Die vollständige Analyse des Aeschynits ergab:

| | | |
|---|---|---|
| Ilmensäure . . . | 30,16 | Proc. |
| Niobige Säure . . | 3,43 | „ |
| Titansäure . . . | 16,12 | „ |
| Thonerde . . . | 22,57 | „ |
| Ceritoxyde . . . | 14,36 | „ |
| Yttererde . . . . | 4,30 | „ |
| Eisenoxydul . . . | 5,58 | „ |
| Kalk . . . . . | 2,16 | „ |
| Glühverlust . . . | 1,50 | „ |
| | 100,18 | |

Der Aeschynit ist demnach nach der Formel $3\dot{R}_2\bar{T}i + 2\dot{R}\bar{Il}$ zusammengesetzt. Es ist dies dieselbe Formel, die auch dem Euxenit zukommt. Aeschynit und Euxenit haben daher gleiche Form und gleiche stöchiometrische Constitution.

## Ueber die Zusammensetzung des Tschewkinits.

Von R. Hermann.

(J. pr. Chem. 97, 345.)

Die Analyse ergab:

| | | |
|---|---|---|
| Kieselsäure . . . | 20,68 | Proc. |
| Titansäure . . . | 16,07 | „ |
| Thonerde . . . | 20,91 | „ |
| Ceritoxyde . . . | 22,80 | „ |
| Yttererde . . . | 3,45 | „ |
| Eisenoxydul . . . | 9,17 | „ |
| Manganoxydul . . | 0,75 | „ |
| Uranoxydul . . . | 2,50 | „ |
| Kalk . . . . . | 3,25 | „ |
| Glühverlust . . . | 0,42 | „ |
| | 100,00 | |

Der Tschewkinit hat daher dieselbe stöchiometrische Constitution wie der Titanit. Seine Formel ist die des Titanits $(\dot{R}\ddot{Ti})_3\ddot{Si}$. Man könnte den Tschewkinit als einen Thorotitanit bezeichnen, während der Keilhauit ein Yttrotitanit und die gewöhnlichen Titanite Kalktitanite wären.

---

## Verbindungen des Magnesiums und Calciums mit Aluminium.

Von F. Wöhler.

(Ann. Ch. Pharm. 138, 253.)

*Aluminium-Magnesium* wurde durch Zusammenschmelzen der beiden Metalle unter einer Decke von Kochsalz dargestellt. Bei Anwendung gleicher Aequivalentgewichte entstand eine zinnweisse, äusserst spröde, im Bruch splitterige Masse, von der Stücke sich bei Glühhitze entzünden liessen und wie Magnesium mit weisser Flamme verbrannten. Bei Anwendung von 4 Aeq. Mg auf 1 Aeq. Al entstand eine halb geschmeidige Masse, die in Wasser nach Verlauf eines Tages ohne Entwicklung von Wasserstoff zu dünnen Metallblättern zerfiel. Beide Legirungen sind offenbar Gemenge, die eine in Salmiak- und kalter Natronlösung unlösliche bestimmte Verbindung eingeschmolzen enthalten. In Salmiaklösung entwickeln beide heftig Wasserstoff unter Abscheidung eines zinnweissen, stark glänzenden Metallpulvers. Die Lösung enthielt viel Magnesia und die von der an Aluminium reicheren war stark trübe von einem Magnesia-Aluminat. — Das Metallpulver wurde so lange mit Salmiaklösung erhitzt und nach dem Auswaschen mit Natronlauge stehen gelassen, bis sich fast kein Wasserstoffgas

mehr entwickelte. Deutliche Krystalle waren darin nicht zu erkennen. Bis zum Glühen erhitzt oder in eine Flamme gestreut verbrannte es mit dem glänzendsten Funkensprühen, in einer engen, fast luftfreien Röhre erhitzt, verglimmte es unter Wasserstoffgasentwicklung. Da dieses nur von einem beigemengten Hydrat herrühren konnte, wurde es nochmals zuerst mit Natronlauge, die viel Thonerde auszog, und darauf wieder mit Salmiak behandelt. Aber obgleich es sein Aussehen nicht verändert hatte, zeigte es beim Erhitzen doch noch das heftige Verglimmen unter Wasserstoffentwicklung. Heisse Natronlauge entwickelte damit heftig Wasserstoff. Es konnte kein Weg aufgefunden werden, um die Verbindung von dem gleichzeitig entstehenden Hydrat zu befreien und sie zur Analyse rein zu erhalten.

*Aluminium-Calcium* wurde durch Zusammenschmelzen von ungefähr gleichen Gewichtstheilen Aluminium und Natrium mit einem grossen Ueberschuss von Chlorcalcium dargestellt. Es bildete wohl geschlossene Reguli von bleigrauer Farbe, leicht spaltbar mit grossblätterigem Bruch, stark glänzend von 2,57 spec. Gewicht, in Luft und Wasser unveränderlich.

Beide Legirungen werden von Salzsäure unter Wasserstoffentwicklung zu den gewöhnlichen Chlorüren aufgelöst, ohne Bildung einer dem Silicon analogen Aluminiumverbindung.

---

## Ueber Dampfdichten.

Von H. Ste-Claire Deville und A. Cahours.

(Compt. rend. 62, 1157 u. 63, 14.)

Da man bei den sogenannten abnormen Dampfdichten eine Zersetzung der Körper annimmt, so suchte Deville (Compt. rend. 62, 1157) diese Zersetzung in augenscheinlicher Weise darzuthun. Wenn $PCl_5$ im zugeschmolzenen Rohr im Oelbade erhitzt wird, und dabei in $PCl_3$ und $Cl_2$ zerfällt, so muss die grüne Farbe des Chlors sichtbar werden. Um dieses nachzuweisen, füllt Deville zwei ganz gleiche Glasröhren, eines mit einem Gemenge von gleichen Volumen Chlor und Luft, das andere mit etwas $PCl_5$. Beide werden im Oelbade erhitzt, die Röhren ragen nur wenig aus dem Bade heraus, so dass man eine 3—4 Decim. dicke Schicht der Gase beobachten kann. Von einer gewissen Temperatur an sieht man dann das Rohr mit dem $PCl_5$ immer grüner werden, bis es denselben Farbenton zeigt, wie das mit Luft und Chlor gefüllte Rohr. So lange aber der Phosphorsuperchlorid-Dampf farblos bleibt, darf man keine Zersetzung desselben annehmen, es tritt dann nur die Dissociation desselben ein und nach den bekannten Dampfdichten wird sich die Tension der letzteren berechnen lassen.

Ein ähnliches Verhalten zeigt der Dampf des *Quecksilberjodids*. Erhitzt man diesen Körper in einem Kolben oder Retorte über seinen Schmelzpunct hinaus, so treten zu einer gewissen Zeit an den Wandungen des Gefässes *violette* Dämpfe auf, die im Innern des Gefässes, d. h. an der kälteren Stelle, verschwinden. Hier tritt also die Wiedervereinigung des frei gewordenen Jods ein. Da ein diesem Dampfe gleiches Volumen Joddampf und Luft eine viel intensivere Färbung zeigt, so nimmt der Verf. an, dass bei dieser Temperatur der Quecksilberjodiddampf nicht zersetzt, sondern nur „dissociirt" wird. Die Erscheinung ist zugleich ein instructiver Vorlesungsversuch.

Die obigen Bemerkungen Deville's veranlassten Cahours (Compt. rend. 63, 16) neue Bestimmungen der Dampfdichte von $PCl_5$ vorzunehmen. Dieser Körper siedet zwischen 160—165°, und die bei 170—172° beobachtete Dampfdichte war, obgleich erheblich grösser als die bei 182—185° erhaltene (Jahresb. 1847—1848, 363), doch noch beträchtlich unterhalb der sich für eine Condensation auf 4 Vol. berechnenden Zahl. Eine Zersetzung des Phosphorsuperchloriddampfes konnte der Verf. bei dieser Temperatur nicht bemerken. Er nimmt daher an, dass der normale Dampf von $PCl_5$ 8 Vol. einnimmt, entsprechend einer Vereinigung von $PCl_3$ und $Cl_2$ ohne Condensation.

Die Dampfdichte der *Essigsäure* bei 350° bestimmt, entsprach noch genau 4 Vol., aber bei 440° (im Schwefeldampf) wurde eine merklich kleinere Zahl erhalten. Auch ergab sich, dass bei dieser Temperatur eine kleine Menge Kohlensäure und Sumpfgas gebildet worden war. — Der Verf. nimmt daher an, dass es nur Condensationen auf 4 oder 8 Vol. giebt. In den Fällen der scheinbaren Condensation auf 3 oder 6 Vol. braucht man nur die Dampfdichtebestimmung bei etwas höherer oder niederer Temperatur vorzunehmen, um sofort eine Aenderung der Zahlen einzusehen.

Deville führt hierauf (Compt. rend. 63, 20) noch einen auffallenden Fall einer abnormen Dampfdichte an. Das Doppelsalz $NH_4J.2HgJ$ hat nach seinen und Troost's Versuchen bei 350° die Dampfdichte 6,49 und bei 410° = 6,38, entsprechend einer Condensation auf 8 Vol. (ber. = 6,44). Nimmt man beim Versuch ein Zerfallen in $NH_4J$ und HgJ an, so müsste eine Condensation auf 12 Vol. resultiren.

---

## Ueber die Einwirkung von Natrium auf den Campher und zusammengesetzte Campher.

Von H. Baubigny.

1. *Natrium-Campher.* Natrium wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf eine Lösung von Campher in einem indifferenten Lösungsmittel, wie in einem durch längeres Kochen mit Natrium gereinigten

Kohlenwasserstoff, nicht ein. Erwärmt man aber auf 90°, so schmilzt das Natrium und löst sich sofort unter sehr stürmischer Gasentwicklung auf. Im Augenblicke, wo die Reaction beginnt, muss man sofort mit Erwärmen aufhören. Die Operation wird am besten in einem geräumigen, mit aufsteigendem Kühler versehenen Kolben ausgeführt. Der als Lösungsmittel benutzte Kohlenwasserstoff muss über 90° sieden, Toluol eignet sich am besten dazu. Auf 150 Grm. Campher wendet man $^1/_2$ Liter Toluol an. Die theoretische Menge von Natrium löst sich indess niemals vollständig auf. Auf 150 Grm. Campher muss man, um völlige Auflösung zu erzielen, anstatt 23 Grm. höchstens 15—17 Grm. Natrium anwenden. Beim Erkalten scheidet die Lösung Krystalle ab, welche sich an feuchter Luft unter Rückbildung von Campher zersetzen. Wegen dieser Unbeständigkeit ist es schwer, die Krystalle in einem zur Analyse geeigneten Zustande zu erhalten, doch lassen die folgenden Verbindungen keinen Zweifel, dass sie nach der Formel $C_{10}H_{15}NaO$ zusammengesetzt sind. Ich werde später diese Verbindung genauer untersuchen.

2. *Aethyl-Campher*. Fügt man, ohne den Kohlenwasserstoff vorher zu entfernen, zu der Natriumverbindung des Camphers Jodäthyl und erwärmt auf dem Wasserbade auf 60—70°, so tritt Reaction ein und Jodnatrium scheidet sich in Flocken ab.

$$C_2H_5J + C_{10}H_{15}NaO = C_{10}H_{15}(C_2H_5)O + NaJ.$$

Man wäscht nach Beendigung der Reaction mit Wasser, um das Jodnatrium zu entfernen und entfernt durch Destillation den niedrig siedenden Kohlenwasserstoff. Es bleibt ein Gemenge von Campher und Aethyl-Campher, welche durch Lösungsmittel nicht von einander zu trennen sind. Man bringt deshalb das Gemenge auf ein Filtrum von feiner Leinwand. Die grösste Menge des Camphers bleibt zurück. Der abgelaufene Aethylcampher, welcher bei —20° noch flüssig ist, scheidet beim Abkühlen auf diese Temperatur noch eine Quantität Campher ab, die wieder rasch durch Leinewand entfernt wird. Das bei dieser niedrigen Temperatur flüssig Gebliebene lässt sich durch fractionirte Destillation leicht vollständig reinigen. Der Aethyl-Campher ist ein farbloses, leicht bewegliches Liquidum, unlöslich in Wasser, löslich in Aether, Alkohol, Essigsäure, Chloroform, Schwefelkohlenstoff u. s. w. Er riecht und schmeckt dem Campher ähnlich, siedet ohne Zersetzung bei 226—231° (unter 735 Millim. Druck) und hat bei 22° das spec. Gewicht 0,946. Er lenkt die Polarisationsebene nach rechts und zwar stärker als der Campher. Das spec. Drehungsvermögen wurde gefunden $[\alpha] = +61,1$. Die Analysen ergaben die Formel $C_{10}H_{15}(C_2H_5)O$.

3. *Acetyl-Campher*. Durch Vermischen der Natriumverbindung des Camphers mit Chlor- oder Bromacetyl konnte diese Verbindung nicht erhalten werden. Mischt man die Natriumverbindung aber mit Essigsäureanhydrid, so tritt schon in der Kälte eine Reaction ein, die wenn man mit grösseren Quantitäten arbeitet, sehr lebhaft wird.

$$\mathrm{C_{10}H_{15}NaO} + \left.\begin{matrix}\mathrm{C_2H_3O}\\ \mathrm{C_2H_3O}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} = \left.\begin{matrix}\mathrm{C_2H_3O}\\ \mathrm{Na}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} + \mathrm{C_{10}H_{15}(C_2H_3O)O}.$$

Man erwärmt schliesslich, um die Reaction zu beendigen, einige Zeit auf dem Wasserbade und trennt den entstandenen Acetyl-Campher von dem nicht angegriffenen Campher auf dieselbe Weise, wie den Aethyl-Campher.

Der Acetyl-Campher ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Er riecht schwach nach Campher, besitzt einen brennenden Geschmack und siedet ohne Zersetzung zwischen 227—230° (unter 733 Mm. Druck). Er lenkt die Polarisationsebene nach rechts, aber nur sehr schwach, $[\alpha] = + 7{,}5^0$. Das spec. Gewicht wurde bei 20° = 0,986 gefunden.

Das chemische Verhalten dieser und einiger analoger Verbindungen werde ich in nächster Zeit ausführlicher studiren.

Diese Arbeit wurde auf Anregung des Herrn Dr. Rud. Fittig begonnen und, nachdem die ersten Versuche unter dessen Leitung im Göttinger Laboratorium ausgeführt waren, im Laboratorium zu Erlangen unter Leitung von Herrn Prof. v. Gorup-Besanez fortgesetzt und vervollständigt. Es möge mir gestattet sein, beiden Herren für ihre werthvollen Rathschläge meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Erlangen, d. 11. Juli 1866.

---

## Ueber die Bildung einiger Verbindungen durch langsame Wirkungen.

Von Becquerel.

(Compt. rend. 63, 5.)

Die Versuche schliessen sich an die älteren des Verf.'s an (Jahresber. 1852, 6 u. 1853, 5). Breitet man auf eine Zinkplatte mit Wasser zum dünnen Brei angerührtes *Bleioxyd* aus, legt dann eine Glasplatte darauf und verklebt die Ränder, damit kein Wasser verdunsten kann, so tritt keine Wirkung ein. Trägt man aber ebenso *Bleisuperoxyd* auf, so entsteht eine Zersetzung und es bildet sich eine noch nicht untersuchte Verbindung. — Bringt man chromsaures Blei auf eine in destillirtes Wasser getauchte Platinplatte, welche mit dem negativen Pol einer Batterie von einigen Elementen verbunden ist und schliesst man den Strom durch eine mit dem Pol verbundene Platinplatte, so bildet sich auf der ersten Platinplatte rothes, basisches chromsaures Blei. Dieselbe Verbindung erhält man, wenn man mit Wasser befeuchtetes chromsaures Blei auf eine Zinkplatte aufträgt und wie oben eine Glasplatte darüber klebt. — Natürliches chromsaures Blei verhält sich ebenso.

*Rothbleierz* lässt sich krystallisirt erhalten, wenn man in eine zugeschmolzene Röhre ein Platin-Bleielement bringt, dazu eine concentrirte Lösung von Chromchlorid und Kaolin, in welche man das Blei taucht. Rothbleierz entsteht auch, wenn man langsam eine Lösung von chromsaurem Kali auf Kreide wirken lässt, die man vorher bei Siedehitze mit einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Blei behandelt hat.

Behandelt man das grüne, zweibasische kohlensaure Kupfer in gleicher Weise, so erhält man ähnliche Resultate. Es bildet sich neben neutralem kohlensaurem Kupfer kohlensaures Zink in kleinen weissen Knollen. Ersetzt man das Zink durch Blei, so findet dasselbe statt, nur erhält man das kohlensaure Blei in glänzenden Krystallen.

Krystallisirte *Kupferlasur* wurde erhalten, wenn man zunächst eine Lösung von Natrium-Bicarbonat 12 Stunden lang unter einem Druck von 4—5 Atmosphären auf krystallisirtes basisch salpetersaures Kupfer einwirken liess, welches auf Kreide aufsass. Das Ganze wurde dann 2 Jahre lang sich selbst überlassen.

Lässt man über Platten aus natürlichem Gyps langsam und anhaltend Wasser fliessen, so erhalten dieselben einen schimmernden Glanz, da der Gyps am leichtesten nach seiner Spaltungsrichtung vom Wasser angegriffen wird. Lässt man ebenso eine concentrirte Lösung von schwefelsaurem Kali einwirken, so entsteht ein in Nadeln krystallisirendes, in Wasser lösliches Doppelsalz. Die Sulfate von Natron, Magnesia, Zink und anderen Basen zeigten nichts Aehnliches. Bei der Einwirkung einer concentrirten Aetzkalilösung bildet sich schwefelsaures Kali und aller Kalk bleibt als Aetzkalk zurück.

In einen verschliessbaren Cylinder giesst man eine Lösung von kieselsaurem Kali von 10° B. und bringt dann Kreidestücke hinein, die mit einer Lösung von salpetersaurem Blei oder Kupfer getrübt sind. Nach einiger Zeit erheben sich dann von verschiedenen Seiten der Kreide Stalaktiten von kieselsaurem Kalk. — Nimmt man statt dessen eine Lösung von Thonerde-Kali, so bildet sich in Wasser unlöslicher Thonerde-Kalk. — Lässt man sehr langsam über geneigte Gypsplatten eine Lösung von kieselsaurem Kali von 6—10° B. fliessen, so bilden sich Krystallnadeln eines Doppelsilicates von Kalikalk. Sie unterscheiden sich nur durch ihre Löslichkeit in Salzsäure vom Apophyllit.

---

## Ueber die Bestandtheile der Sennesblätter.

Von Prof. Dragendorff und M. Kubly.

(Pharm. Zeitschr. f. Russl. 4, 429 u. 465.)

Das wirksame Princip in den Sennesblättern ist eine Säure, welche die Verf. *Cathartinsäure* nennen. Sie ist in den Blättern theils frei,

meist aber an Kalk und Magnesia gebunden. Die Säure, wie das Magnesia- und Kalksalz, ist colloidal. Eine der Cathartinsäure sehr ähnliche, vielleicht damit identische Substanz, haben die Verf. aus der Rhabarber- und Faulbaumrinde dargestellt. Namentlich aus letzterer liess sich die Substanz leicht rein darstellen. Es wird später darüber berichtet werden.

Um *Cathartinsäure* darzustellen, werden die gesiebten Sennesblätter mit heissem Wasser übergossen und nach 24 Stunden die Flüssigkeit abgepresst und im Vacuumapparat bis zum Syrup eingedampft. Man fügt dann ein gleiches Volumen Alkohol hinzu, wodurch ein Niederschlag von Schleim und Salzen entsteht. Das Filtrat versetzt man so lange mit absolutem Alkohol, als noch ein Niederschlag entsteht, löst denselben in wenig Wasser und fällt abermals mit absolutem Alkohol. Der Niederschlag wird mit absolutem Alkohol gewaschen, in Wasser gelöst und Albuminate durch einige Tropfen verdünnter Salzsäure gefällt. Im Filtrat fällt man durch mehr Salzsäure die rohe Cathartinsäure. Sie wird zur Reinigung in heissem Weingeist von 60° Tr. gelöst und durch Aether gefällt. Die Säure löst sich in Alkalien und wird durch Säuren wieder gefällt. Erhitzt man eine weingeistige Lösung der Cathartinsäure mit 1/3 Vol. Salzsäure, von 1,16 spec. Gewicht 2 Minuten lang zum Kochen, so spaltet sie sich in Zucker und *Cathartogeninsäure*. Letztere ist ein schmutzig gelbbraunes Pulver, unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Weingeist. — Die Zusammensetzung der Cathartinsäure drücken die Verf. durch die Formel $C_{180}H_{96}N_2O_{82}S$ aus. Ein Silbersalz hatte die Formel $C_{180}H_{88}N_2O_{74}S.8AgO$, ein Bleisalz $8PbO.C_{180}H_{88}N_2O_{74}S + 4PbO$. Für die Spaltung durch Salzsäure geben die Verf. die Gleichung:

$$C_{180}H_{96}N_2O_{82}S + 8HO = 4C_{12}H_{12}O_{12} + C_{132}H_{58}N_2O_{44}S.$$

Die alkoholischen Lösungen von der Darstellung der *Cathartinsäure* wurden abdestillirt, der Rückstand zum Extract eingeengt und mit Aether geschüttelt, so lange dieser sich noch gelb färbt. Der Aether wurde verdunstet und der braune ölige Rückstand mit kaltem Alkohol (von 60° Tr.) extrahirt, wobei ein gelbes Pulver zurückblieb. Durch ammoniakhaltigen Weingeist wurde dieser gelbe Körper gelöst und es blieb eine weisse Fettsäure unlöslich zurück. Der alkoholische Auszug wurde nach dem Neutralisiren mit Salzsäure im Wasserbade verdunstet, der Rückstand mit Wasser gewaschen und in heissem Weingeist (von 94° Tr.) gelöst. Beim Verdunsten schieden sich Warzen und amorphe Massen ab, welche sich wie *Chrysophansäure* verhielten. Sie waren nur rothbraun, wurden aber, wie Chrysophansäure, aus der concentrirten alkoholischen Lösung durch Aether nicht gefällt, obgleich Letzterer nur wenig davon löst. Die Analyse ergab C=61,56; H = 5,33; entsprechend der Formel $C_{10}H_5O_4$. Von Rochleder und Heldt's Formel $C_{10}H_4O_3$ würde sich diese Chrysophansäure um HO unterscheiden. Aus 6—8 Pfund Senna wurden nur 0,4 Grm. davon erhalten. Behandelt man Sennesblätter nach den Angaben von

Batka (Jahresb. 1864, 555), so erhält man nicht reine Chrysophansäure, sondern ein Gemenge von einer weissen, wachsartigen Substanz, von freier Fettsäure, einem grünen weichen Harz und nur Spuren des Farbstoffes.

Der Rückstand vom Extract, aus welchem der Farbstoff durch Aether ausgezogen war, enthält Ludwig's *Sennapikrin* und *Sennacrol* und eine *zuckerartige Substanz*. Zur Gewinnung der letztern wird der Rückstand mit Weingeist (von 90° Tr.) ausgezogen, der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit Bleizucker und hierauf mit Bleiessig gefällt. Die entbleite Flüssigkeit auf dem Wasserbade verdunstet und dann mit absolutem Alkohol überschichtet, schied nach einigen Tagen sehr viel Krystallwarzen ab, die durch Kohle entfärbt, aus der wässrigen Lösung wieder durch absoluten Alkohol abgeschieden wurden. Die nun weissen Krystallwarzen schmeckten wie Rohrzucker, lösten sich leicht in Wasser, wenig in Weingeist, gar nicht in Aether und absolutem Alkohol. Beim Erhitzen entwickelten sie keinen Caramelgeruch. Mit Hefe gährten sie nicht. Sie drehten die Polarisationsebene des Lichtes 51,3° nach rechts. Ihre wässrige Lösung verhindert die Fällung des Kupferoxyds durch Kali, reducirt aber die Kupferlösung nicht, selbst nicht nach dem Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure. Auch Quecksilber-, Gold- und Platinlösungen werden durch diese Zuckerart nicht reducirt. Die Analysen der bei 110° getrockneten Substanz führten zur Formel $C_{21}H_{44}O_{19}$. Wegen der Aehnlichkeit dieses Körpers mit Mannit nennen ihn die Verf. *Cathartomannit.*

---

**Ueber das Essigsäure-Albuminat**. Von J. C. Lehmann. Hühnereiweiss wurde mit dem doppelten Volumen Wasser geschlagen, Globulin und Alkalialbuminat durch Essigsäure gefällt, das Filtrat mit Natron neutralisirt und wieder filtrirt. Versetzt man eine solche Albuminlösung mit wenig Essigsäure, so bildet sich bekanntlich das lösliche Essigsäure-Albuminat, dessen Gegenwart sich dadurch nachweisen lässt, dass man die Lösung mit einer $\frac{1}{2}$ proc. Natronlauge überschichtet. An der Berührungsstelle erfolgt dann eine Ausscheidung von Eiweiss. Die Verbindung entsteht noch, wenn die Lösung des Eiweisses 1 % und die Essigsäure 0,3 % an letzterer enthält. — Eine mässige Wärme beschleunigt die Bildung des Essigsäure-Albuminats. Durch viel Essigsäure gelatiniren die Lösungen des Eiweises. Dieses geschieht stets unter Kohlensäureentwicklung und auch bei Abschluss von atmosphärischer Luft. Das Essigsäure-Albuminat wird bei einer um so niedrigeren Temperatur in die feste gelatinöse Form übergeführt, je grösser die darin enthaltene Säuremenge ist. — Wenn der Säuregehalt des Essigsäure-Albuminats unter eine gewisse, zwischen 1—1,5 proc. wasserfreie Säure auf 1 proc. wasserfreies Eiweiss liegende Grösse sinkt, dann geht es beim Erwärmen nicht mehr in die feste lösliche Form über, sondern coagulirt. Dieselbe Wirkung, wie die Wärme, hat Alkohol. — Die Gelatinen haben einen um so niederen Schmelzpunct, je mehr Säure sie enthielten. — Die Gelatinen sind in kochendem Wasser sehr leicht löslich. Erhitzt man sie aber ohne Wasser bis zu einer gewissen Temperatur, so verlieren sie diese Löslichkeit gänzlich oder fast vollständig. — Offenbar wird bei der Bildung der Gelatine das Albumin aus seiner Verbindung mit den Salzen, die es gelöst enthalten, herausgerissen, um eine neue Verbin-

dung mit der Essigsäure einzugehen. — Um aus einer mehr concentrirten Eiweisslösung eine lösliche Gelatine darzustellen, braucht man viel mehr Essigsäure. -- Die Essigsäure kann unter gewissen Umständen auf das Eiweiss wie concentrirte Mineralsäuren wirken. (Virchow's Archiv 36, 110.)

---

**Ueber den eiweisshaltigen Harn.** Von Demselben. Durch mehrfache Reactionen hat sich der Verf. überzeugt, dass der durch Kohlensäure in solchem Harn bewirkte Niederschlag aus fibrinbildender Substanz (Globulin) besteht. Auch kommt der Verf. zum Schluss, dass die saure Reaction des Harns nicht von freier Säure, sondern von sauren Salzen (saures phosphorsaures Natron) herrührt. (Virchow's Archiv 36, 125.)

---

**Ueber das Fumarin.** Von Gustav Preuss. Das getrocknete Kraut der Fumaria off. wurde mit kochendem Wasser und sehr wenig Essigsäure ausgezogen, die vereinigten Auszüge mit Bleiessig gereinigt, das überschüssige Blei mit Schwefelwasserstoff entfernt, die filtrirte Flüssigkeit mit Schwefelsäure stark sauer gemacht und mit einer Auflösung von metawolframsaurem Natron gefällt. Der Niederschlag wird mit stark schwefelsaurem Wasser gut ausgewaschen, mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat gemischt und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, die trockne Masse wird mit siedendem Alkohol erschöpft und der Alkohol von den Auszügen abdestillirt. Der bleibende Rückstand von Harz und Fumarin wird mit essigsaurem Wasser aufgenommen, mit Bleiessig versetzt und das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt und die stark eingedampfte Lösung durch Kali gefällt und der Niederschlag mit wenig Wasser gewaschen. Der im Luftbade getrocknete Niederschlag wird dann fein gerieben und wiederholt mit Schwefelkohlenstoff in der Wärme ausgezogen und die filtrirten Auszüge mit salzsaurem Wasser geschüttelt, welches alles Fumarin aufnimmt. Das so erhaltene salzsaure Fumarin ist safrangelb und nur schwer durch Umkrystallisiren und Abpressen zwischen Papier farblos zu erhalten. Besser gelingt dies, wenn man das salzsaure Salz mit frisch gefälltem kohlensaurem Baryum mischt, im Wasserbad eintrocknet und mit wasserfreiem Alkohol das Fumarin auszieht. Es bildet dann irreguläre sechsseitige klinorhombische Prismen. Ist löslich in Alkohol, Chloroform, Benzin, Schwefelkohlenstoff, Amylalkohol, wenig löslich in Wasser, das es alkalisch und bitter macht, und unlöslich in Aether, wodurch es sich vom Corydalin unterscheidet. Starke Salpetersäure färbt das trockne Fumarin nicht; beim Verdunsten färbt sich die Flüssigkeit gelbbraun und es bleibt ein braunrother Rückstand, der durch Alkalien dunkler gefärbt wird. Höchst bezeichnend verhält es sich gegen Schwefelsäure. schon eine kleine Menge trocknes Fumarin mit dieser Säure gerieben giebt eine dunkelviolette Flüssigkeit, die durch Salpetersäure oder rothes, chromsaures Kali und Ferridcyankalium braun wird, auch von selbst nach und nach eine bräunlichgrüne Farbe annimmt. Das leicht lösliche essigsaure Salz krystallisirt in seidenartigen Nadelbüscheln, ähnlich auch das schwerlösliche salzsaure und schwefelsaure (Prismen) Fumarin. Das chlorplatin- und chlorglodsalzsaure Fumarin krystallisirt in Octaëdern. (Gesellsch. d. Wissensch. Göttingen 1866, 206.)

---

**Zusammensetzung des Wassers vom todten Meere und seiner Umgebungen.** Von A. Terreil. Das Wasser wurde in verschiedenen Tiefen geschöpft und sofort in Glasröhren von 130—150 Cc. Inhalt eingeschmolzen. Beim Oeffnen der Röhren wurde ein Geruch nach Bitumen und Schwefelwasserstoff wahrgenommen, namentlich bei den mitten im Meere geschöpften Proben. Die Röhren enthielten wenig eines ockrigen Absatzes, gebildet aus Kieselerde, Eisenoxyd, Thonerde und etwas organischer Substanz. Das Wasser der Quellen in den Umgebungen des todten Meeres ist geruchlos und enthält kein Gas. Die in zu kleiner Menge enthaltenen Bestandtheile wurden nicht bestimmt.

## *Todtes Meer.*

| | Im Meer, gegenüber u. bei dem Ras Dale. | Lagune nördlich von Sodom. | Nördliche Seite bei der Insel. | 5 Meilen östlich von Wady Mrabba. | Beim Ras Mersed. | 5 Meilen östlich vom Ras Feschkah. | ebendaher. | 5 Meilen östlich von Wady Mrabba. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Tiefe in Metern | Oberfläche | Oberfläche | Oberfläche | 20 | 42 | 120 | 200 | 300 |
| Spec. Gew. bei 15° . . . . . | 1,0216 | 1,0375 | 1,1647 | 1,1877 | 1,2151 | 1,2225 | 1,2300 | 1,2563 |
| In 100 Theilen Wasser fester Rückstand . | 2,7078 | 4,7683 | 20,5789 | 20,4311 | 26,0994 | 26,2648 | 27,1606 | 27,8135 |
| Cl . . . . . . . . | 1,7628 | 2,9826 | 12,6521 | 14,5543 | 16,5443 | 16,6340 | 17,0423 | 17,4985 |
| Br . . . . . . . . | 0,0167 | 0,0835 | 0,4568 | 0,3240 | 0,4834 | 0,4870 | 0,4385 | 0,7093 |
| $SO_3$ . . . . . . . | 0,0202 | 0,0676 | 0,0494 | 0,0362 | 0,0447 | 0,0451 | 0,0459 | 0,0523 |
| Mg . . . . . . . . | 0,4197 | 0,3470 | 2,5529 | 2,9881 | 4,1004 | 4,1306 | 4,2006 | 4,1428 |
| Ca . . . . . . . . | 0,2150 | 0,4481 | 0,9094 | 1,1472 | 0,3693 | 0,3704 | 0,4218 | 1,7269 |
| Na . . . . . . . . | 0.0885 | 0,7845 | 2,2400 | 1,3113 | 2,4786 | 2,5071 | 2,5107 | 1,4300 |
| K . . . . . . . . | 0,0474 | 0,0779 | 0,3547 | 0,3520 | 0,2421 | 0,3990 | 0,4503 | 0,4386 |
| | 2,5709 | 4,7912 | 19,2153 | 20,7095 | 24,2628 | 24,5732 | 25,1101 | 25,9984 |

**$CO_2$, HS, $NH_3$, $Fe_2O_3$, $Al_2O_3$, organische Substanz . . . Spuren.**

| | Tiefe. | Spec. Gew. bei 15°. | In 1000 Th. Wasser fester Rückstand. | Br. | KO. |
|---|---|---|---|---|---|
| Todtes Meer, Einfluss des Jordan . . . | Oberfläche | 1,0185 | 24,182 | 0,486 | 5,070 |
| „ „ Wady Mojed | do. | 1,1150 | 146,336 | 3,590 | 3,875 |
| Kanal zwischen Ras Senin und Südspitze der Halbinsel Lisan . . . . . . | 5 | 1,1700 | 210,366 | 2,662 | — |
| Todtes Meer bei Djebel Usdom . . . . . | Oberfläche | 1,1740 | 209,154 | 2,633 | 4,332 |
| 2 Meilen östlich von Ain Ghuwier . . | 140 | 1,2280 | 256,010 | 4,463 | — |
| 5 „ „ „ Wady Mrabba . . | 60 | 1,2310 | 273,572 | 4,754 | 5,250 |
| 2 „ „ „ Ain Ghuwier . . | 240 | 1,2320 | 276,989 | 4,456 | 5,984 |
| 5 „ „ „ Wady Mrabba . . | 80 | 1,2340 | 274,643 | 4,411 | 5,943 |
| *Quellen und Flüsse.* | | | | | |
| Ain Jidy . . . . . . . . . . . . . . . . | — | 1,000032 | 0,394 | | |
| „ Zara . . . . . . . . . . . . . . . . | — | 1,000820 | 0,716 | | |
| Jordan . . . . . . . . . . . . . . . . | — | 1,001000 | 0,873 | | |
| Wady Zerka Main . . . . . . . . . . . | — | 1,001660 | 1,569 | | |
| Ain Sweimeh . . . . . . . . . . . . . | — | 1,002300 | 2,162 | | |
| „ Turabeh . . . . . . . . . . . . . | — | 1,002400 | 3,032 | | |

**Wasser des Jordans, 12 Kilometer nördlich von seiner Mündung, in 1000 Theilen: Cl = 0,425; $SO_3$ = 0,031; NaO = 0,229; CaO = 0,060; MgO = 0,065; $CO_2$, KO, $Fe_2O_3$, $SiO_2$, $Al_2O_3$, org. Substanz = Spuren.**

**Aus Obigem ergiebt sich: 1. Das spec. Gew. nimmt mit der Tiefe des todten Meeres zu. 2. Die Zusammensetzung ist in der ganzen Breite eine verschiedene. 3. Die Concentration ist in verschiedenen Tiefen verschieden. 4. Das Wasser nördlich von Sodom enthält ausnahmsweise mehr NaCl als MgCl, daher können kleine Fische darin leben. 5. Das Verhältniss der Bestandtheile bleibt in verschiedenen Tiefen dasselbe. Nur das Brom scheint bei einer Tiefe von 300 Metern zuzunehmen. 6. Jod und Phosphor-**

säure fehlen, ebenso Lithium, Cäsium und Rubidium. 7. Auffallend ist der grosse Gehalt an Kali und Brom. 8. Das Wasser der Quellen und Flüsse in der Nähe des todten Meeres enthält Chlor, Schwefelsäure, Kohlensäure, Kalk, Magnesia, Kali, Natron, aber kein Brom. (Compt. rend. 62, 1329).

---

**Ueber das Verhalten des Bleis gegen Wasser.** Von Stahlmann. Man pflegt allgemein anzunehmen, dass nur destillirtes Wasser das Blei angreift, dass aber salzhaltiges Wasser auf Blei ohne Wirkung ist. Versetzt man nun ein solches mit 0,0015 bis 0,0001 Proc. $NH_4O$, so greift es das Blei an (wird activ). Bei einem Procentgehalt von 0,0031 $NH_4O$ und darüber wird aber das Wasser wieder indifferent, greift das Blei nicht mehr an. — Kocht man actives Wasser 1½ Stunden lang, so ist der Angriff auf das Metall bedeutend schwächer. Kocht man es mit *kohlensaurem Baryt*, so wird es so gut wie indifferent. — Ein Zusatz von 0,006 Proc. *Salpetersäure* und weniger macht das Wasser activ, jeder Ueberschuss darüber hinaus indifferent. — Actives Wasser mit kleinen Mengen Ammoniak und Salpetersäure genau neutralisirt, behielt seine früheren Eigenschaften bei.

Der Angriff des activen Wassers auf Blei ist an den Zutritt der atmosphärischen Luft geknüpft. Auch bei Gegenwart von freier Kohlensäure ist Abschluss der Luft noch ein Hinderniss der Corrosion. Umgekehrt scheint die Berührung des Wassers mit der Luft nicht zu genügen, wenn die Luft frei ist von Kohlensäure. — *Stellt* man eine Bleiplatte in actives Wasser, so geht die Corrosion des Bleies vorzugsweise von der Stelle aus, wo das Blei den Boden des Glases berührt. Wird das Blei in das active Wasser gehängt, so blieb das Blei eine Woche lang unangegriffen. — Die Zusammensetzung der krystallinischen Bleiniederschläge war schwankend, gefunden PbO: 87,96; 75,08; 86,45; 74,6; 81,1; — HO: 7,43; 4,6; 5,14; — $CO_2$: 4,61; 20,32; 8,41. (Pol. Journ. 180, 366.)

---

**Ueber das Vorkommen von Leucin und Tyrosin im normalen Körper.** Von S. Radziejewsky. Der Verf. verfuhr wesentlich nach der Methode von Neukomm (Dubois-Reichert's Archiv 1860, 1), und suchte namentlich cadaveröse Zersetzungen möglichst zu vermeiden. Die noch warmen Untersuchungsobjecte wurden unter Alkohol zerschnitten und in das 3—4fache Volumen Spiritus hinein geschüttet. Nach 24 Stunden wurden sie fein zerhackt und wieder 24 Stunden lang mit dem Spiritus übergossen. Nach dieser Zeit wurde der Extract colirt und filtrirt und nach Zusatz von wenig Essigsäure im Wasserbade verdampft. Das aus dem Extract ausgeschiedene Gemenge von Leucin und Tyrosin wurde mit starkem, heissem Alkohol behandelt. Das in Letzterem unlösliche Tyrosin wurde mit heissem Wasser ausgezogen und aus kohlensaurem Ammoniak umkrystallisirt. — Konnten aus dem Syrup keine Krystalle erhalten werden, so fällte man mit Bleizucker und das Filtrat von dem Niederschlage, nach dem Neutralisiren, durch Bleiessig. Aus diesem zweiten Niederschlage wurde meist *Harnsäure, Taurin* und zuweilen auch etwas Leucin erhalten. Das entbleite Filtrat wurde nach dem Eindampfen auf *Harnstoff*, Leucin und Tyrosin geprüft.

So fand der Verf. *Leucin* im Pankreas, in der Milz, in den Lymphdrüsen, Speicheldrüsen, Schild- und Thymusdrüse, in der Leber, zweifelhaft in den Nieren; es fehlt in den Hoden (?), Lungen, Herz und anderen Muskeln, im Gehirn, Blut, Urin, Speichel und Galle. — *Tyrosin* ist nirgends nachzuweisen. Der Fundort für Leucin sind die Stätten des regsten Stoffwechsels, vor Allem die Drüsen. (Virchow's Archiv 36, 1.)

---

# Beiträge zur Kenntniss der Schwefelcyanverbindungen.

Von Otto Hermes.

(J. pr. Chem. 97, 465.)

1. *Schwefelcyanwasserstoffsäure.* Bei der Darstellung der *wasserhaltigen* Säure durch Destillation von Schwefelcyankalium mit Schwefelsäure erhält man bekanntlich unter allen Umständen eine schlechte Ausbeute und stets eine mit Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff und Cyanwasserstoff verunreinigte Säure. Will man eine reine und starke Säure erhalten, so ist es am vortheilhaftesten das in Wasser vertheilte Schwefelcyanquecksilber durch Schwefelwasserstoff zu zersetzen und den überschüssigen Schwefelwasserstoff durch vorsichtiges Hinzufügen von in Wasser suspendirtem Schwefelcyanquecksilber zu entfernen. Auf diese Weise erhielt der Verf. eine reine Säure von 1,040 spec. Gew. bei 17°, die 12,7 % an wasserfreier Säure enthielt, einen durchdringenden, der starken Essigsäure ähnlichen Geruch besass und nicht giftig wirkte. Schon nach einigen Tagen färbte sich diese, anfangs farblose Säure, selbst im Dunkeln gelblich und schied nadelförmige Krystalle von Ueberschwefelblausäure ab. Eine 5 procentige Säurelösung war noch nach Monaten farblos. Die *wasserfreie* Säure wurde nach Wöhler's Methode durch Behandlung von trocknem Schwefelcyanquecksilber mit trocknem Schwefelwasserstoff dargestellt. Das Quecksilbersalz erwärmte sich dadurch merklich und nach kurzer Zeit sammelte sich in der mit einer Kältemischung umgebenen Vorlage eine in ätherartigen Tropfen herunterlaufende farblose Flüssigkeit, die sich sehr bald gelblich färbte und zu einer krystallinischen Masse erstarrte, welche schon durch die Wärme der Haut wieder flüssig wurde. Versuche, grössere Mengen der farblosen Säure darzustellen, scheiterten, weil bei Anwendung grösserer Quantitäten von Schwefelcyanquecksilber starke mit Zertrümmerung des Gefässes verbundene Explosionen eintraten. Einige Tropfen der farblosen Flüssigkeit auf ein Uhrglas gebracht, verdunsteten sehr schnell und hinterliessen einen gelben schmierigen Rückstand, der immer zäher, harzartiger wurde und schliesslich eine feste gelbe Substanz bildete, deren Eigenschaften durchaus nicht mit denen der Ueberblauschwefelsäure übereinstimmten. Dieselbe Substanz liess sich auch auf andere Weise erhalten. 50 Grm. einer bei 10° gesättigten Schwefelcyanammoniumlösung wurden mit 150 Cc. Schwefelsäure von 1,480 spec. Gew. vermischt. Das Thermometer stieg auf 26°, die Flüssigkeit wurde roth, nach wenigen Minuten gelb, dann trübe. Auf der Oberfläche sammelten sich ölartige, hell, dann dunkler gelb werdende Tropfen, die sich vermehrten und schliesslich eine ganze Schicht bildeten. Mit der Bildung dieses Körpers entstand ein lebhaftes Knistern, das dem beim Sieden von Fett entstehenden ähnlich war und besonders beim Schütteln des Ge-

fässes ausserordentlich heftig wurde. Das Thermometer stieg allmälig auf 47°. Die oberen Wandungen des Kolbens waren mit sternförmigen, gelblichen Krystallen übersäet. Nach ungefähr einer Stunde hörten die immer langsamer auf einander folgenden Explosionen gänzlich auf, die gelbe Schicht bildete eine zähe Kruste, die herausgenommen ausserordentlich stechende Dämpfe verbreitete und an der Luft sich nach 12 Stunden in eine feste glänzende, porzellanartige Masse verwandelte. Die zuerst sich bildenden ölartigen Tropfen verursachen auf die Haut gebracht einen heftigen brennenden Schmerz und ziehen Blasen. Der Verf. macht auf die Aehnlichkeit des Verhaltens der wasserfreien Cyansäure aufmerksam und glaubt, dass die erwähnte gelbe Substanz, welche er indess nicht analysirt hat, eine dem Cyamelid entsprechende Schwefelverbindung sei.

2. *Schwefelcyanmetalle. Schwefelcyanlithium*, durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Lithion dargestellt, krystallisirt über Schwefelsäure in sehr zerfliesslichen lamellenartigen Blättern. Löslich in Alkohol.

*Schwefelcyanberyllium*, auf dieselbe Weise erhalten, krystallisirt noch schwieriger, als das vorige Salz und ist ebenfalls in Alkohol löslich.

*Schwefelcyanquecksilber*. Nach des Verf. Versuchen entsteht mit Schwefelcyankalium oder Schwefelcyanwasserstoffsäure in Lösungen von Quecksilberoxydulsalzen nur dann ein weisser Niederschlag, wenn diese Oxyde enthalten. Behandelt man diesen Niederschlag mit Salmiak- oder Chlorkaliumlösung, so erhält man einen grauen Rückstand von metallischem Quecksilber und eine Lösung von Quecksilbersulfocyanid, mit Kali übergossen wird der Niederschlag gelb. Auch beim Behandeln von kohlensaurem Quecksilberoxydul mit Schwefelcyanwasserstoff entstand immer ein Niederschlag von metallischem Quecksilber. Der Verf. zieht hieraus den Schluss, dass ein Quecksilbersulfocyanür nicht existire, dass vielmehr der in salpetersaurem Quecksilberoxydul entstehende Niederschlag aus Sulfocyanid und metallischem Quecksilber bestehe. Das Sulfocyanid ist sowohl in einem Ueberschuss von salpetersaurem Quecksilberoxyd, wie in Rhodankalium löslich. Man muss desshalb bei der Darstellung die den Atomgewichten entsprechenden Mengen anwenden. Es zersetzt sich bei 165°, ist in kaltem Wasser wenig, in siedendem und in Alkohol mehr und auch in Aether etwas löslich. Es löst sich leicht in kalter Salzsäure, Salmiak, Chlorkalium, Chlorbaryum u. s. w. Mit chlorsaurem Kali zusammengerieben, explodirt es heftig. Beim Kochen mit Salzsäure wird es zersetzt unter Entwickelung von Schwefelcyanwasserstoffsäure und Bildung eines gelben amorphen Körpers, der von kochendem Wasser in Schwefelquecksilber und Salzsäure zersetzt wird. Bei Abschluss der Luft erhitzt, liefert das Schwefelcyanquecksilber Schwefelkohlenstoff, Mellon und Schwefelquecksilber. Aus heissem Wasser, oder besser aus heissem Alkohol lässt es sich in farblosen, strahlig vereinigten nadelförmigen Krystallen erhalten. Es löst sich in Schwefelcyanwasserstoffsäure und

diese Lösung liefert beim Verdunsten über Schwefelsäure gelbe nadelförmige Krystalle von *Schwefelcyanquecksilber-Schwefelcyanwasserstoff* ЄNHgS + ЄNHS.

*Schwefelcyanthallium.* Durch Vermischen von kohlensaurem Thallium mit Schwefelcyanwasserstoffsäure wurde das von Kuhlmann bereits beschriebene Salz ЄNTlS erhalten.

*Ueberschwefelblausäure.* *Xanthanwasserstoffsäure* erhält man in kürzester Zeit, wenn man eine mit dem gleichen Gewicht Wasser bereitete Lösung von Schwefelcyanammonium mit dem dreifachen Volumen Schwefelsäure von 1,340 spec. Gew. mischt. Die Mischung wird roth, dann gelb und trübe. Nach einigen Stunden sammelt man die gelben nadelförmigen Krystalle, wäscht sie mit Wasser und krystallisirt sie aus heissem Wasser um. Sie löst sich in 420 Th. siedendem, wenig in kaltem Wasser. Die Lösung giebt mit Eisenchlorid eine dem Schwefelcyaneisen ähnliche, nur heller rothe Farbe, mit salpetersaurem Silber einen gelben Niederschlag, der sich nach einiger Zeit, schneller beim Erwärmen oder auf Zusatz von Ammoniak unter Bildung von Schwefelsilber zersetzt.

---

# Ueber die Erscheinungen beim Absorptionsspectrum des Didyms.

Von R. Bunsen.

(Pogg. Ann. 128, 100.)

In einer vom Verf. und Prof. Bahr ausgeführten Arbeit (Ann. Ch. Pharm. 137, 1 oder diese Zeitschr. N. F. 2, 72) bemerken die Verf., dass sich kleine Verschiedenheiten im Absorptionsspectrum des schwefelsauren Didymoxyds zeigen, je nachdem man das Licht durch einen Krystall oder eine Lösung desselben treten lässt. Der Verf. hat seitdem gefunden, dass das Erbium- und Didymspectrum sich wesentlich ändern, wenn man polarisirtes Licht anwendet und entweder den ordentlichen oder den ausserordentlichen Strahl durch den Krystall fallen lässt und dass, während Apparate mit nur *einem* Prisma und mässiger Vergrösserung des Beobachtungsfernrohrs in den Spectren von Lösungen verschiedener Didymverbindungen keine Unterschiede erkennen lassen, unzweifelhafte Verschiedenheiten zum Vorschein kommen, sobald man kräftigere Instrumente zu Hülfe nimmt.

Wir müssen uns hier in Bezug auf die Ausführung der Versuche nur auf wenige Andeutungen beschränken. Die höchst sorgfältig gereinigten Krystalle hatten die Zusammensetzung $3(DiO,SO_3)8HO$ und wurden einer ausführlichen krystallographischen Messung unterworfen, um den Durchgang des Lichts durch bestimmte Flächen beob-

achten zu können. Das spec. Gew. der Krystalle betrug bei 8° C.: 2,7153.

Bei der Untersuchung von Spectren verschiedener Didymverbindungen tritt die Schwierigkeit ein, dass sonst ganz gleiche Absorptionsspectren je nach dem Grade ihrer Intensität einen sehr verschiedenen Anblick gewähren, da die Breite der Absorptionsstreifen mit der Dicke und dem Salzgehalt des absorbirenden Mittels veränderlich ist. Solche Beobachtungen können daher nur dann von Werth sein, wenn das Licht in allen der Vergleichung unterworfenen Fällen auf seinem Wege durch die absorbirenden Mittel von gleichen Mengen absorbirender Substanz beeinflusst wird. Dieser Bedingung wird genügt, wenn sich der Didymgehalt des absorbirenden Mittels umgekehrt, wie die Länge der durchstrahlten Schicht desselben verhält. Bei der Vergleichung des krystallisirten und gelösten schwefelsauren Didyms mit den Lösungen anderer Didymsalze wurde daher dieser Bedingung auf das Sorgfältigste Rechnung getragen.

Alle die Verschiedenheiten der Absorptionsspectren, welche im polarisirten Lichte auftreten, reihen sich den Absorptionserscheinungen an, welche der Turmalin unter ähnlichen Verhältnissen zeigt. Die Eigenschaft, welche das krystallisirte schwefelsaure Didym besitzt, den gewöhnlichen und ungewöhnlichen Strahl in ungleicher Weise zu verschlucken, ist ihrem Wesen nach keine andere als diejenige, welche den Turmalin so wichtig für Lichtuntersuchungen macht.

Die Lösung der Krystalle in Wasser giebt wiederum ein von den Krystallspectren etwas abweichendes Spectrum.

Sehr beachtenswerth sind die kleinen Verschiebungen der *geringsten Helligkeiten* im Didymspectrum, die von der Natur der Verbindung, in welcher sich das Didym befindet, abhängen. Sie wurden beim Chlordidym, schwefelsaurem und essigsaurem Didym untersucht, vielleicht werden sie sich auch bei den leuchtenden Spectren der glühenden Didymverbindungen finden. Es zeigte sich endlich, dass sämmtliche Streifengruppen bei den untersuchten Salzen mit dem wachsenden Atomgewicht nach dem rothen Ende des Spectrums hin verschoben werden.

---

## Ueber die Pyrophosphodiaminsäure [1]).

Von J. H. Gladstone.

(Chem. Soc. J. 4, 290, July 1866.)

1. *Characteristische Reaction.* Die sofortige Bildung von pyrophosphaminsaurem Eisen in einer sauren Lösung eines pyrophosphodiaminsauren Salzes ist sehr characteristisch für diesen Körper. Ein

1) Vergl. die erste Abhandlung über diese Säure Gladstone und Holmes Chem. Soc. J. 2, 225, Jahresber. 1864, 148. F.

unlösliches Salz muss vorher durch kalte verdünnte Schwefelsäure gelöst oder zersetzt, seine Lösung vorher stark sauer gemacht werden, wenn möglich mit Schwefelsäure, weil andere Säuren die entstehende Verbindung leichter zersetzen. Zu dieser sauren Lösung fügt man ein paar Tropfen eines Eisenoxydsalzes, hinreichend um die Lösung deutlich roth zu färben und erhitzt. Die Gegenwart der Pyrophosphodiaminsäure zeigt sich durch das Entstehen einer Trübung in den wärmeren Theilen der Flüssigkeit, welche sich bald über die ganze Flüssigkeit unter Abscheidung kleiner weisser Flocken von pyrophosphaminsaurem Eisen erstreckt. Ist viel von der Säure vorhanden, so gelatinirt die ganze Flüssigkeit. Dass der Niederschlag wirklich pyrophosphaminsaures Eisen ist, kann weiter durch seine Löslichkeit in Ammoniak geprüft werden. Bisweilen entsteht der Niederschlag erst, wenn die Lösung zum völligen Sieden erhitzt ist. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

$$P_2N_2H_6\Theta_5 + Fe_2Cl_3 + 2H_2\Theta = P_2NH_2Fe_2\Theta_6,H_2\Theta + NH_4Cl + 2HCl.$$

Die schwache wässrige Lösung, welche man durch Behandlung der Pyrophosphotriaminsäure (s. diese Zeitschr. N. F. 2, 193) mit heissem Wasser erhält, giebt übrigens dieselbe Reaction, aber die Triaminsäure ist fast unlöslich und deshalb nicht mit der leicht löslichen Diaminsäure zu verwechseln. Es giebt indess zwei Substanzen oder zwei Modificationen derselben Substanz, welche ihrer Zusammensetzung nach zwischen der Diamin- und Triaminsäure stehen und mit der grössten Leichtigkeit pyrophosphaminsaures Eisen bilden. Die Salze dieser Säuren sind im Allgemeinen weniger löslich, als die pyrophosphodiaminsauren, aber es giebt noch ein besseres Unterscheidungsmittel, welches sogar zur quantitativen Trennung geeignet ist. Pyrophosphodiaminsäure ist sehr leicht löslich, sowohl in Wasser, wie in Alkohol, während die mehr Amid enthaltenden Verbindungen aus ihrer wässrigen Lösung durch Alkohol gefällt werden. Bei der Prüfung auf die Diaminsäure kann man deshalb die alkoholische Lösung anwenden, muss diese aber vor dem Erhitzen mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnen, damit die zur Umwandlung in pyrophosphaminsaures Eisen erforderliche Temperatur erreicht werde.

2. *Darstellungsmethoden.* Die Reactionen, durch welche Pyrophosphodiaminsäure erzeugt wird, sind sehr zahlreich, bei den meisten Processen entsteht indess gleichzeitig eine grössere oder geringere Quantität der in Alkohol unlöslichen höheren Verbindung. Drei Darstellungsmethoden sind bereits früher mitgetheilt:

1. Durch Zersetzung von Chlorphosphorstickstoff mit einer alkoholischen Alkalilösung oder durch langsame Einwirkung von Wasser darauf:

$$2P_3N_3Cl_6 + 15H_2\Theta = 3P_2N_2H_6\Theta_5 + 12HCl.$$

2. Durch Sättigung von Phosphorsäure-Anhydrid mit trocknem Ammoniakgas:

$$P_2\Theta_5 + 2NH_3 = P_2N_2H_6\Theta_5.$$

3. Durch Einwirkung von trocknem Ammoniak auf Phosphoroxychlorid und nachherigen Zusatz von Wasser:

$$PCl_3O + 2NH_3 = NH_4Cl + PNH_2Cl_2O$$
$$2PNH_2Cl_2O + 3H_2O = P_2N_2H_6O_5 + 4HCl.$$

Die beiden letzten Methoden können durch Anwendung des stärksten wässrigen Ammoniaks (von 0,880 spec. Gew.) anstatt des Gases wesentlich vereinfacht werden. Zu dem Zweck wird Phosphor in einer grossen Schale verbrannt, auf deren Boden sich etwas Ammoniak befindet. Dabei bildet sich eine weisse, in Wasser und Säuren unlösliche Substanz, welche die Lösung milchig macht und schwierig von dem gelösten pyrophosphodiaminsaurem Ammoniak zu trennen ist. Oder man tröpfelt Phosphoroxychlorid in wässriges Ammoniak.

4. Durch Eintragen von Phosphorsuperchlorid in das stärkste wässrige Ammoniak. Die Reaction ist sehr heftig und das Gefäss muss abgekühlt werden. Es entsteht eine weisse flockige Substanz in geringer Quantität, welche die characteristischen Reactionen des pyrophosphotriaminsauren Ammoniaks giebt, während die Lösung, angesäuert und mit einem Eisenoxydsalz erhitzt, pyrophosphaminsaures Eisen liefert:

$$2PCl_5 + 12NH_3 + 5H_2O = P_2N_2H_6O_5 + 10NH_4Cl.$$

Ist die Ammoniaklösung nicht sehr stark, so bilden sich nur phosphorsaures Ammon und Salmiak.

5. Durch Sättigung von Phosphoroxychlorid mit trocknem Ammoniak bei 100°. Es nimmt dann 4 Mol. auf und auf Zusatz von Wasser entsteht ein Gemisch von Triamin- und Diaminsäure und gewöhnlich eine grosse Quantität der intermediären Verbindung:

$$PCl_3O + 4NH_3 = 2NH_4Cl + PN_2H_4ClO$$
$$2PN_2H_4ClO + 3H_2O = P_2N_2H_6O_5 + 2NH_4Cl.$$

6. Durch langes Kochen einer wässrigen Pyrophosphotriaminsäurelösung, besonders bei Gegenwart von etwas Salzsäure:

$$P_2N_3H_7O_4 + H_2O = P_2N_2H_6O_5 + NH_3.$$

7. Durch Behandlung der in ihrer Zusammensetzung zwischen der Tri-, und Diaminsäure stehenden Verbindung mit einer grösseren Quantität irgend einer andern Säure, selbst Essigsäure, oder durch Zersetzung ihrer Salze mit einer starken Säure.

8. Durch Auflösen von Pyrophosphotriaminsäure oder eines ihrer Salze in ganz concentrirter oder mit sehr wenig Wasser verdünnter Schwefelsäure. Die Lösung erfolgt nur beim Erhitzen, doch darf dieses nicht zu lange fortgesetzt werden. Die saure Lösung giebt beim Verdünnen mit Wasser keinen Niederschlag, ein Beweis, dass die Triaminsäure vollständig zersetzt wird:

$$P_2N_3H_7O_4 + H_2SO_4 + H_2O = P_2N_2H_6O_5 + NH_4,HSO_4.$$

9. Durch Erhitzen der Triaminsäure auf 250° und Behandeln

des Productes mit Wasser. Gleichzeitig entstehen andere Zersetzungsproducte.

10. Durch Auflösen der Substanz, welche entsteht, wenn Phosphoroxychlorid mit trocknem Ammoniak bei 300° gesättigt und das Product mit Wasser gewaschen wird, in starker Schwefelsäure. Der so gebildete Körper ist verschieden von der Pyrophosphotriaminsäure und gab bei der Analyse Zahlen, die von Schiff's Phosphamid (Phosphotriamid) sehr abwichen. Zu seiner Auflösung ist Wärme und stärkere Säure als bei der Triaminsäure erforderlich.

11. Durch Erhitzen von Gerhardt's Phosphamid mit Schwefelsäure:

$$2PN_2H_3\Theta + H_2S\Theta_4 + 3H_2O = P_2N_2H_6\Theta_5 + 2NH_4,HS\Theta_4.$$

3. *Verbindungen.* Die Pyrophosphodiaminsäure ist, wie früher bereits nachgewiesen, zweibasisch, das Silbersalz z. B. ist $P_2N_2H_4Ag_2\Theta_5$ oder $P_2(NH_2)_2Ag_2\Theta_5$. Ein anderes Silbersalz konnte nicht dargestellt werden, aber das Barytsalz, auf verschiedene Weise dargestellt, besitzt jedenfalls nicht immer dieselbe Zusammensetzung, doch gelang es dem Verf. nicht, ein anderes gut characterisirtes Salz, als das mit $Ba_2$ zu isoliren. Das früher bereits beschriebene Ammonsalz ist $P_2N_2H_4(NH_4)_2\Theta_5$. — Nach den Notizen von Holmes geben die neutralen Lösungen des Gemisches von pyrophosphodiaminsaurem Ammon und Chlorammonium mit löslichen Silber-Baryum- oder Zinksalzen die früher analysirten Salze; mit Chlorstrontium und Chlorcalcium entstehen weisse flockige Niederschläge, leicht löslich in Säuren, unlöslich in Ammoniak, mit Chlorcadmium und Chlormangan ähnliche weisse, in Säuren und Ammoniak lösliche Niederschläge, mit Chlorkupfer und Chlornickel blaue, flockige Niederschläge und mit Chlorkobalt eine ähnliche violette Verbindung, sämmtlich löslich in Ammoniak und Säuren. Alle diese Niederschläge scheinen in Salmiak mehr oder weniger löslich zu sein. Sublimat, schwefelsaures Eisen- oder Chromoxyd, Alaun, schwefelsaure Magnesia und Brechweinstein geben keine Niederschläge. Eine schwach saure Lösung der Pyrophosphodiaminsäure giebt mit Bleilösung einen weissen flockigen, mit Zinnlösung einen mehr körnigen Niederschlag, beide in Salpetersäure leicht löslich. Die Uranverbindung ist ausserordentlich löslich in Säuren und auch in kohlensaurem Ammon.

Die freie Säure hat der Verf. bei neueren Untersuchungen niemals in krystallinischer Form, wie früher angegeben, erhalten können, sie scheint in reinem Zustande vollständig der Phosphorsäure in ihren physikalischen Eigenschaften zu gleichen.

In der frühern Abhandlung wurde ein aromatisches Oel beschrieben, welches bei der Zersetzung von Chlorphosphorstickstoff bei Gegenwart von Alkohol und Aether entstand und welches in Folge seiner Zersetzung für Pyrophosphodiaminsäure-Aether gehalten wurde. Neuere Beobachtungen scheinen dies zu bestätigen.

# Untersuchungen über die Tantalverbindungen.

Von C. Marignac.

(Arch. phys. nat., Juin 1866.)

In einer früheren Abhandlung (d. Zeitschr. N. F. 1, 654) hat der Verf. den Isomorphismus des *Fluor-Tantalkalium* mit dem *Fluor-Niobkalium* hervorgehoben und dadurch der Tantalsäure die Formel $Ta_2\Theta_5$ gegeben. Eine ausgedehnte Untersuchung der Tantalverbindungen hat diese Formel bestätigt. — Dem Verf. stand zu seinen Versuchen eine ansehnliche Menge (1400 Grm.) eines tantalsäurereichen (31,5 %) Columbites von Haddam zu Gebote.

*Atomgewicht des Tantals.* Die früheren Bestimmungen H. Rose's (Pogg. Ann. 99, 80) ergaben Ta = 172, wenn Tantalsäure = $Ta_2\Theta_5$. Da aber sein Tantal stets mit Niob gemengt war, so erklären sich daraus die grossen Abweichungen in Rose's Zahlen. Der Verf. benutzte zu den Atomgewichtsbestimmungen Fluor-Tantalkalium und Fluor-Tantalammonium, die leicht zu reinigen sind, kein Krystallwasser enthalten und bei 100° ohne Zersetzung sich trocknen lassen. Das Kaliumsalz wurde nach dem Trocknen mit dem gleichen Gewicht Schwefelsäure befeuchtet und dann bis zur Trockne bei etwa 400° erhitzt. Das doppelt-schwefelsaure Kali zieht man durch kochendes Wasser aus, das unlösliche schwefelsaure Tantaloxyd hinterlässt nach heftigem Glühen Tantalsäure. Die Lösung des schwefelsauren Kalis wird eingedampft, geglüht und gewogen. Es löste sich dann stets völlig in Wasser. Die nahe übereinstimmenden Analysen des Fluor-Tantalkaliums ergaben für Ta = 182,3. — Das *Fluor-Tantalammonium* konnte nicht völlig von einer Spur Kali befreit werden. Bei der Analyse des Salzes wurde dieser Kaligehalt bestimmt und in Abrechnung gebracht. Es ergab sich dann für Ta = 182, welche Zahl der Verf. als wahrscheinlichste annimmt[1]).

*Tantalsäure.* Das spec. Gew. dieser Säure, durch Glühen mit doppelt-schwefelsaurem Kali bereitet, ergab sich = 7,60—7,64. Eine aus dem Fluor-Tantalammonium durch Glühen mit Schwefelsäure dargestellte Säure hatte ein spec. Gew. = 8,01.

Die Tantalsäure scheint verschiedene Modificationen und mehrere Reihen von Salzen zu bilden. Die *einbasische* Tantalsäure liefert Salze $M_2\Theta.Ta_2\Theta_5$. Hierher gehören die Tantalite und die unlöslichen tantalsauren Alkalien, die man durch Glühen der basischen Salze an der Luft und nachheriges Behandeln mit Wasser erhält oder durch Glühen von Tantalsäure mit kohlensauren Alkalien, bei einer niedrigeren Temperatur, als zur Bildung völlig löslicher Verbindungen nöthig

1) Der Verf. macht auf folgende Beziehung aufmerksam:

Mo = 96  Wo = 184
Nb = 94  Ta = 182

ist. — Die *vierbasische* Tantalsäure liefert Salze $3M_2O.4Ta_2O_5$. Die Alkalisalze dieser Säure krystallisiren sehr gut. Sie werden durch Schmelzen der Tantalsäure mit überschüssigen kohlensauren Alkalien bereitet. Die Lösungen dieser Salze zersetzen sich leicht und bilden die unlöslichen Verbindungen der ersten Reihe. Letztere können dann selbst durch einen Ueberschuss an Alkali nicht wieder gelöst werden, sondern nur durch Schmelzen mit kohlensauren Alkalien.

*Braunes Tantaloxyd* $TaO_2$. Die letztere Formel ergiebt sich aus den Analysen von Berzelius (Pogg. Ann. 4, 20).

*Schwefeltantal* $TaS_2$. Durch Glühen von Tantalsäure in einem Strome von Schwefelkohlenstoffdampf bereitet. Die sehr übereinstimmenden Analysen von Rose, Berzelius und Hermann führen zur obigen Formel.

*Chlortantal* $TaCl_5$. Die Dampfdichte dieses Körpers fanden Deville und Troost = 10,9[1]). Nach der obigen Formel wäre sie = 12,42, nach Rose's Formel = 9,66. Dem von Deville und Troost benutzten Präparat war jedenfalls Niob beigemengt.

*Tantalsaures Kali.* Die verschiedenen Kalisalze der Tantalsäure sind von Rose (Pogg. Ann. 100, 551) eingehend untersucht. Mehrere der dort beschriebenen sehr sauren, unlöslichen Salze sind offenbar nur verschiedenartige Zersetzungsproducte. — Ein *basisches* Salz ($2KO.TaO_2$ Rose) erhielt Rose nur in Verbindung mit 5 Aeq. kohlensaurem Kali. Der Verf. konnte aber bei mehrfacher Wiederholung des Versuches nie ein solches Salz erhalten. Die Krystalle des tantalsauren Kalis liessen sich stets von denen des kohlensauren Kalis leicht unterscheiden. Rose's Salz war daher wohl nur ein Gemenge. — Das *neutrale Salz* ($KO.2TaO_2$ Rose) konnte Rose nicht krystallisirt erhalten. Er bereitete es durch Schmelzen von Tantalsäure mit Aetzkali und Waschen des Productes mit Alkohol. Aber Rose's Analysen stimmen selbst viel besser mit der Formel $4K_2O.3Ta_2O_5 + 16H_2O$ überein. Es entspricht dann genau dem vom Verf. beschriebenen (d. Zeitschr. N. F. 1, 656) *niobsauren* Salz. — Ein *saures* Salz ($2KO.5TaO_2$) erhielt Rose durch Glühen des neutralen Salzes mit kohlensaurem Ammoniak und Auswaschen des gebildeten kohlensauren Kalis. Rose hielt das Salz für ein Gemenge, mit dem neuen Atomgewicht entspricht es aber der einfachen Formel $K_2O.Ta_2O_5$.

Schmilzt man nach dem Verf. in einem Silbertiegel Tantalsäure mit dem 2—3fachen Gewicht Aetzkali, so löst sich die erkaltete Masse (wenn das Kali ganz natronfrei war) in Wasser völlig oder mit Hinterlassung eines sehr unbeträchtlichen Rückstandes auf. Die Lösung im Vacuum verdunstet, liefert eine schöne Krystallisation. Man kann auch Tantalsäure mit dem 4—5fachen Gewicht Pottasche bei möglichst hoher Hitze schmelzen. Die Schmelze wird mit einer sehr kleinen

---

1) Im Original (Compt. rend. 56, 891 oder Ann. Ch. Pharm. 127, 297) sind nach einer Privatmittheilung Deville's die Zahlen für Chlorniob und Chlortantal verwechselt.

Menge kockenden Wassers aufgeweicht und auf einen Trichter gebracht, den man über einen Teller mit Wasser unter eine Glasglocke stellt. Das überschüssige kohlensaure Kali zerfliesst und tropft ab, während man den Rückstand in Wasser löst und die filtrirte Lösung im Vacuum verdunstet. Das erhaltene Salz löst sich völlig in Wasser beim gelinden Erwärmen und scheidet sich beim Verdunsten im Vacuum unverändert aus. Man erhält nur jetzt weniger schöne Krystalle. Beim Aufkochen oder Verdunsten an freier Luft scheidet sich ein unlösliches, saures Salz ab.

Das *tantalsaure Kali* krystallisirt in klinorhombischen Prismen, die völlig isomorph mit denen des niobsauren Kalis sind. Die Krystalle sind durchsichtig, glänzend und halten sich an der Luft. Die Analyse führte zur Formel $4K_2\Theta.3Ta_2\Theta_5 + 16H_2\Theta$. Das Wasser konnte nicht direct bestimmt werden, weil das Salz sich schon bei 100° zersetzt in saures Salz und freies Kali, das Kohlensäure absorbirt. Glüht man das Salz längere Zeit und vertheilt es dann in Wasser, so geht gerade $\frac{1}{4}$ des Kalis in Lösung. Das abgeschiedene Salz entspricht also der Formel $K_2\Theta.Ta_2\Theta_5$.

*Tantalsaures Natron.* Die von Rose beschriebenen sehr sauren Salze scheinen nur Gemenge gewesen zu sein. Durch Schmelzen von Tantalsäure mit Natronhydrat stellte Rose sein neutrales Salz ($NaO.2TaO_2$) dar. Aber so oft man eine Lösung von tantalsaurem Natron mit Aetznatron versetzt, scheidet sich ein, wie das obige aussehende, Salz in hexagonalen Blättchen aus, das aber mehr Natron enthält, als ersteres. Rose konnte den Ueberschuss an Natron in 7 übereinstimmenden Analysen nicht erklären. Seine Zahlen führen aber zur Formel $4Na_2\Theta.3Ta_2\Theta_5 + 24H_2\Theta$. Dieses wäre daher das reine Salz und Rose's neutrales Salz das vorige, mit etwas eines sauren Salzes verunreinigt. Dieses ist um so wahrscheinlicher, als Rose gezeigt hat, dass beim Verdunsten einer Lösung von tantalsaurem Natron, selbst bei überschüssigem Natron, sehr bald eine Zersetzung eintritt und sich ein saures Salz als sehr feines Pulver absetzt. Der Verf. hat sogar bemerkt, dass diese Zersetzung zuweilen erst beim Erkalten der concentrirten Lösung eintritt. — Der Verf. schmolz Tantalsäure mit Natron, behandelte die Schmelze mit Wasser und wusch so lange aus, bis das Waschwasser mit der ersten Flüssigkeit sich zu trüben anfing. Dann wurde in siedendem Wasser gelöst und die beim Erkalten erhaltenen Krystalle von dem beigemengten pulvrigen Salze durch Schlämmen befreit. Die trocknen Krystalle wurden auf einem Siebe geschüttelt und nur die grösseren Krystalle analysirt. Die Analyse führte zur Formel $4Na_2\Theta.3Ta_2\Theta_5. + 24 (od. 25) H_2\Theta$. Des Verf.'s Salz war lufttrocken, Rose hat sein Salz im Vacuum getrocknet. Das Natronsalz bildet gut messbare, hexagonale Tafeln. Rose's saures Salz $2NaO.5TaO_2$, das sich so häufig bildet, erhält nun die einfache Formel $Na_2\Theta.Ta_2\Theta_5$.

*Fluor-Tantalate.* Nicht geglühte Tantalsäure, wie sie durch Schmelzen mit doppelt-schwefelsaurem Kali und anhaltendes Waschen

mit Wasser erhalten wird, löst sich leicht in Flusssäure. Tantal-Oxyfluoride, analog den Niob-Oxyfluoriden, scheint es nicht zu geben, wenn nicht hierher die unlöslichen Verbindungen zu rechnen sind, die sich jedes Mal bilden, so oft die reinen Fluor-Tantale in Wasser gelöst werden. Diese Körper krystallisiren aber nicht und zeigen vielleicht nicht stets eine gleiche Zusammensetzung. — Die Analyse der Fluortantalate geschah wie die der Niob-Oxyfluoride durch Erhitzen mit Schwefelsäure. Das Fluor wurde, nach dem Fällen der Tantalsäure mit Ammoniak, als Fluorcalcium bestimmt.

*Fluor-Tantalkalium* $2KFl.TaFl_5$. Das Salz ist in heissem Wasser viel leichter löslich als in kaltem und krystallisirt in feinen Nadeln, die mit denen des Fluor-Niobkalium isomorph sind. Die Analysen dieses Salzes von Berzelius und Rose stimmen mit denen des Verf.'s genau überein. Die Löslichkeit des Salzes liess sich nicht genau bestimmen, da es durch Wasser zersetzt wird. Setzt man aber etwas Flusssäure zu, so wird die Löslichkeit rasch vermehrt. Erst wurde dafür $^1/_{151}$—$^1/_{157}$ gefunden, bei Zusatz von sehr wenig Flusssäure fand der Verf. die Löslichkeit aber = $^1/_{200}$ bei 15°. Das von Berzelius beschriebene Tantalfluorid mit 63% Tantalsäure hat der Verf. niemals erhalten können. Erhitzt man die Lösung des Fluor-Tantalkalium einige Zeit zum Kochen, so wird ein grosser Theil des Salzes zersetzt. Es scheidet sich ein pulvriger, unlöslicher Niederschlag ab, das Filtrat giebt beim Verdunsten Krystalle von unverändertem Fluor-Tantalkalium und in der Mutterlauge bleibt KFl.HFl gelöst. Durch Entfernen der Mutterlauge und anhaltendes Kochen mit Wasser wird alles Tantalsalz in die unlösliche Verbindung übergeführt. Die Zusammensetzung der letzteren nähert sich der Formel $Ta_2O_5.2(2KFl.TaFl_5)$. Wegen der vollkommenen Unlöslichkeit in Wasser kann dieser Körper aber kein Gemenge von Tantalsäure und Fluor-Tantalkalium sein. Durch die Bildung dieses Niederschlags lässt sich im Kaliumniob-Oxyfluorid die kleinste Menge Fluortantal nachweisen. Der Niederschlag löst sich in Flusssäure und bildet wieder das Fluortantalkalium. Aus der dabei entstehenden syrupförmigen Mutterlauge konnte kein krystallisirtes Product erhalten werden.

*Fluor-Tantalnatrium* $2NaFl.TaFl_5 + H_2O$. Löst man tantalsaures Natron in Flusssäure, so erhält man bei fractionirter Krystallisation zunächst körnige, viel Fluornatrium enthaltende Salze. Erst später krystallisirt das reine Salz in achtseitigen, durchsichtigen Tafeln. Es verliert das Krystallwasser unter 100° und kann dann ohne Gewichtsverlust auf 130—150° erhitzt werden. — Löst man das Salz in Wasser, so entstehen wieder die eben erwähnten körnigen Abscheidungen und nur wenn der Gehalt der Mutterlauge reicher an Fluortantal geworden ist, krystallisirt wieder das normale Salz. Das körnige, undeutlich krystallinische Salz wurde schon von Rose analysirt. Der Verf. fand, in Uebereinstimmung mit Rose, dafür die Formel: $3NaFl.TaFl_5$.

*Fluor-Tantalammonium* $2NH_4Fl.TaFl_5$ ist in Wasser sehr leicht

löslich und krystallisirt in dünnen rechtwinkligen Tafeln. Das Salz ist wasserfrei, beim raschen Erhitzen decrepitirt es heftig. Es kann ohne Zersetzung aus Wasser umkrystallisirt werden, erhitzt man aber die Lösung längere Zeit, so scheidet sich, wie beim Kalisalz, ein pulveriger Niederschlag aus.

*Fluor-Tantalzink* $ZnFl_2.TaFl_5 + 7H_2\Theta$. Tantalsäure in überschüssiger Flusssäure gelöst, wird mit Zinkoxyd versetzt und die Lösung in trockner Luft verdunstet. Man lässt unter einer Glocke über Schwefelsäure die syrupförmige Mutterlauge von den Krystallen abtropfen. Undeutliche Krystalle, zerfliesslich, stets durch einen unlöslichen pulverigen Niederschlag mit überschüssiger Tantalsäure verunreinigt. Löst man die Krystalle in Wasser, so scheidet sich beim Verdunsten noch mehr von dem unlöslichen Salz ab.

*Fluor-Tantalkupfer* $\text{Ꞓ}uFl_2.TaFl_5 + 4H_2\Theta$. Wie das Zinksalz erhalten und ebenso löslich. Durch Abkühlung wurde zufällig einmal eine schöne Krystallisation in durchsichtigen und blauen Krystallen erhalten. Der Wassergehalt wurde durch Glühen mit Bleioxyd bestimmt. Bei 100° entweicht mit dem Wasser Flusssäure.

Ein *Magnesium*doppelsalz konnte nicht erhalten werden. Versucht man es wie das Zinksalz darzustellen, so scheidet sich fast alle Magnesia als unlösliches Fluormagnesium ab. Beim Eindampfen des Filtrates entstand erst ein weisser, amorpher, fast unlöslicher Niederschlag und zuletzt undeutliche körnige Krystalle von Fluortantal. Beide Salze enthielten nur Spuren von Magnesia. Dieselben Producte erhält man, wenn man eine Lösung von Tantalsäure in Flusssäure verdunstet. Der erste weisse Niederschlag ist entweder Fluortantalwasserstoff oder ein Oxyfluorid.

---

## Methode der organischen Analyse.

Von E. H. v. Baumhauer.

(Arch. néerland. 1, 179.)

Um in *einer* Analyse *alle* Bestandtheile einer organischen Verbindung zu bestimmen, nimmt der Verf. ein an beiden Enden offenes Verbrennungsrohr von 0,7—0,8 Meter Länge und füllt es zunächst 20 Cm. lang mit Kupferdrehspänen an. Dann folgt eine 10 Cm. lange Schicht mit Schwefelsäure gewaschener und geglühter Porzellanstücke und hierauf 25 Cm. lang gekörntes, stark geglühtes Kupferoxyd. Man kann vor und hinter dem Kupferoxyd einen Asbestpfropf anbringen. Die gewogene, in Kügelchen, Platin- oder Porzellanschiffchen enthaltene Substanz wird durch einen Glasstab, 5 Cm. vom Kupferoxyd entfernt, ins Rohr geschoben. Schwer verbrennliche Verbindungen vermengt man im Schiffchen mit Kupferoxyd. 6—7 Cm. hinter der Substanz

bringt man ein zweites Schiffchen an, das eine gewogene Menge (ein Paar Gramme) jodsaures Silber enthält. — Ein mit Stickgas und ein mit Wasserstoff gefüllter Gasometer stehen zusammen mit einem System von Reinigungsapperaten verbunden, gebildet aus einer Röhre mit glühenden Kupferdrahtspänen, einem U-rohr, gefüllt mit schwefelsäurehaltigem Bimsstein und einem zweiten U-rohr, gefüllt mit Natronkalk und Chlorcalcium. Die Gasometer werden mit *dem* Ende des Verbrennungsrohrs verbunden, wo sich das jodsaure Silber befindet. Man beginnt damit, die Kupferschichte zum Glühen zu erhitzen, während gleichzeitig ein Strom Wasserstoff durch das Rohr geleitet wird. Ist das Kupfer sicher alles frei von Oxyd, so verjagt man den Wasserstoff durch Stickgas und erhitzt die Porzellanschicht, sowie das Kupferoxyd zum Glühen; man fügt ausserdem das Chlorcalciumrohr und den Kaliapparat an. Sobald der Strom Stickgas einige Zeit hindurchgegangen ist, werden die Absorptionsapparate abgenommen und gewogen. Nach dem Anfügen derselben wird nun auch die Substanz zum Glühen erhitzt, indem fortwährend ein langsamer Strom von Stickgas durchgeleitet wird. Ist die Substanz verbrannt oder wenigstens möglichst verkohlt, so entwickelt man durch Erhitzen des jodsauren Silbers einen langsamen Strom Sauerstoff. Der nicht zur Verbrennung der organischen Substanz benutzte Sauerstoff wird von der Kupferschicht absorbirt. Man lässt noch eine Zeit lang Stickstoff hindurchströmen, nimmt dann die Apparate ab und wägt sie. Inzwischen entfernt man das Feuer und erhält, während fortwährend Stickstoff durchstreicht, nur die Kupferschicht im Glühen. Sobald die Kupferoxydschicht völlig erkaltet ist, befestigt man ein gewogenes Chlorcalciumrohr und leitet einen Strom Wasserstoff hindurch. Dadurch wird der vom Kupfer aufgenommene, überschüssige Sauerstoff des jodsauren Silbers zu Wasser verbrannt, welches man im Chlorcalciumrohr auffängt und wägt. Entfernt man nun die beiden Schiffchen aus dem Rohr und füllt sie frisch, so ist das Verbrennungsrohr sofort zur nächsten Analyse bereit. Die Analysen des Verf.'s von verschiedenen Substanzen gaben sehr befriedigende Resultate. Als Beispiel der Berechnung wählen wir die Verbrennung der Oxalsäure.

Angewandte Substanz = 0,452; jodsaures Silber = 1,2560 Grm. Erhalten $C\Theta_2$ = 0,443; $H_2\Theta$ = 0,090 und beim nachherigen Glühen im Wasserstoff = 0,1495 Grm. $H_2\Theta$. Also $C$ = 26,73, ber. = 26,66; H = 2,21, ber. = 2,23. Um den Gehalt an Sauerstoff zu finden, muss man bemerken, dass jodsaures Silber beim Glühen 16,92% Sauerstoff entwickelt, in 1,256 Grm. sind also enthalten 0,2125 $\Theta$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 0,443 | $C\Theta_2$ | enthalten | 0,3222 $\Theta$ |
| 0,090 | $H_2\Theta$ | „ | 0,0800 $\Theta$ |
| 0,1495 | $H_2\Theta$ | „ | 0,1330 $\Theta$ |
| | | | 0,5352 − 0,2125 = 0,3227 $\Theta$. |

Demnach gefunden $\Theta$ = 71,39 Proc., ber. = 71,11.

Um auch den *Stickstoff* in einer Analyse zu bestimmen, befestigt man an den Kaliapparat ein oben und unten offenes in Cc. getheiltes

Glasrohr *a*. Dieses steht durch einen starken Cautschuckschlauch mit einem zweiten Glasrohr *b* von möglichst gleichen Dimensionen in Verbindung. Durch letzteres giesst man Quecksilber ein und kann durch Heben oder Senken von *b* dem Quecksilber im Rohre *a* jede Stellung geben. Sobald Alles wie oben zur Analyse bereit ist, verbindet man *a* mit dem Verbrennungsrohr, nachdem man *b* so weit gehoben hat, dass *a* ganz mit Quecksilber gefüllt ist. Man schliesst nun den Zutritt des Stickstoffs, senkt *b* so weit, dass das Quecksilber darin etwa 200 Mm. tiefer als in *a* steht, lässt Alles erkalten und misst den Stand des Quecksilbers, den Druck und die Temperatur. Dann bringt man das Quecksilber in *a* und *b* in gleiches Niveau und liest wieder ab. Die Verbrennung wird hierauf in gewöhnlicher Weise ausgeführt, nur dass natürlich der Strom Stickgas unterbleibt. Entwickelt sich kein Stickgas mehr, so lässt man erkalten, liest ab und erfährt so direct den Gehalt an Stickstoff. Die Gasapparate werden entfernt und die Verbrennung in angegebener Weise durch Erhitzen des jodsauren Silbers u. s. w. beendet. — Der Verf. räth übrigens wenn möglich die Stickstoffbestimmung mit einem besonderen Theil der Verbindung für sich vorzunehmen.

---

## Verhalten des Nelkenöls gegen Jodwasserstoff.

Von E. Erlenmeyer.

(Heidelb. Jahrb. 1866, 261.)

Das angewandte Nelkenöl wurde zunächst in folgender Weise gereinigt. — Man löst 1 Thl. Kalihydrat in 6 Thln. Wasser und setzt dazu 3 Thl. Nelkenöl. Die Lösung wird vom abgeschiedenen Oel durch ein nasses Filter filtrirt und so lange gekocht, unter Ersatz des verdampften Wassers, bis der Geruch nach Kohlenwasserstoff entfernt ist. Die noch heisse Flüssigkeit wird in eine nicht tubulirte Retorte gefüllt, und Kohlensäure so durchgeleitet, dass das Gas in den nach oben gerichteten Bauch der Retorte aufsteigt. Man erwärmt dann die Flüssigkeit und hebt die abgeschiedene Nelkensäure ab. Die wässrige Flüssigkeit scheidet nach tagelangem Stehen noch etwas Oel ab, das durch ein nasses Filter getrennt werden kann. Concentrirt man die letzte Lauge und fällt sie mit einer Säure, so kann die darin befindliche *Salicylsäure* noch gewonnen werden. Die rohe *Eugensäure* wird gewaschen und feucht destillirt.

Destillirt man Eugensäure mit Jodwasserstoff, so verflüchtigt sich *Jodmethyl*. Wird der Rückstand in der Retorte in Wasser gegossen, so scheidet sich eine rothe Harzmasse aus. Diese wurde mit etwas saurem schwefligsauren Natron und mit Wasser ausgekocht, zerrieben, in Weingeist gelöst und mit Wasser gefällt. Die trübe Flüssigkeit

wurde erst auf Zusatz von Salzsäure klar, wobei ein neuer Niederschlag entstand. Das über Schwefelsäure getrocknete Pulver backte im Wasserbade zum Harze zusammen. Bei 140° getrocknet, ergab es bei der Analyse annähernd die Zusammensetzung $C_9H_{10}O_2$($C_{10}H_{12}O_2 + HJ = CH_3J + C_9H_{10}O_2$). Die Substanz löste sich in Kalilauge mit grüner Farbe, die Lösung wurde bald braun und Säuren fällten einen braunflockigen Niederschlag.

*Anisöl* $C_{10}H_{12}O$ mit Jodwasserstoff destillirt, gab auch *Jodmethyl* und einen dem Saliretin ähnlichen Körper $C_9H_{10}O$.

---

## Ueber die Darstellung der Chlorcyane.

Von Armand Gautier.

(Bull. soc. chim. 5, 403. Juin 1866.)

1. *Gasförmiges Chlorcyan.* Die von Serullas angegebene Darstellungsweise aus Chlor und feuchtem Cyanquecksilber ist wenig praktisch. Um 1 Liter Chlor zu entfärben, muss man ungefähr 7,5 Grm. gepulvertes Cyanquecksilber anwenden und immer bildet sich bei dieser Bereitung flüssiges und festes Chlorcyan. Die starke Tension des flüssigen Chlorcyans berechtigt zu der Annahme, dass das sogenannte gasförmige Chlorcyan nichts Anderes ist, als der Dampf des gleichzeitig gebildeten flüssigen. Der Verf. behält sich die exactere Prüfung dieser Hypothese vor.

2. *Flüssiges Chlorcyan.* In eine mit Eis und Kochsalz abgekühlte Retorte, deren Hals aufwärts gerichtet ist, bringt man 1 Th. wasserfreie Blausäure und 5 Th. Wasser, verbindet den Hals mit einem Liebig'schen Kühler und leitet einen schnellen Strom Chlor hindurch. Eine geringere Concentration der Blausäure verhindert die leichte Bildung und die Abscheidung des Chlorcyans, eine stärkere Concentration ist sehr ungünstig, weil die Einwirkung des Chlors dann nach der Gleichung

$$CNH + 2H_2O + 2Cl = CO_2 + NH_4Cl + HCl$$

stattfindet. Bei der angegebenen Verdünnung aber gelingt der Process jedesmal sicher; das Chlor verschwindet ohne Gasentwicklung, man sieht farblose Tröpfchen auftreten, die sich am Boden der Retorte vereinigen. Sobald die Flüssigkeit sich grün färbt, wird der Chlorstrom unterbrochen. Unter diesen Umständen bildet sich die intermediäre Verbindung 2CyCl,CyH nicht. Die ganze Blausäure wird in Chlorcyan übergeführt, welches sich am Boden der Retorte als ölige Schicht abscheidet. Um dasselbe ohne Gefahr zu reinigen und zu rectificiren, verschliesst man den Tubulus der Retorte und den Hals mit einer Cautschuckröhre und einem Mohr'schen Quetschhahne,

wendet die Retorte so, dass die Flüssigkeit in den Hals kommt und lässt durch Oeffnen des Quetschhahnes die untere Schicht in den Tubulus einer 2. gut gekühlten Retorte abfliessen. Man braucht dann nur etwas abgekühltes Quecksilberoxyd in kleinen Portionen hinzuzusetzen und bei der Destillation die Dämpfe zuerst durch ein Chlorcalciumrohr und dann in einen sehr gut gekühlten Ballon zu leiten.

3. *Festes Chlorcyan.* In eine Lösung von 1 Th. Blausäure in ungefähr 4 Thln. wasserfreiem Aether wird unter Abkühlung des Gemisches ein langsamer Strom Chlorgas geleitet. Sehr bald bilden sich an der Wand des Gefässes zähe Tropfen, welche sich nach kurzer Zeit in festes Chlorcyan verwandeln, selbst wenn die Flüssigkeit kein überschüssiges Chlor enthält. Nach 24 stündigem Stehen bilden sich oft prächtige Aggregate gut ausgebildeter Krystalle von Wachsconsistenz, die sich sehr leicht spalten lassen und dem System des klinorhombischen Prismas anzugehören scheinen. Wenn die Blausäurelösung zu concentrirt ist oder die Flüssigkeit sich erwärmt und gelb färbt oder wenn der Chlorstrom zu rasch ist, erhält man nach der Entfernung des Aethers nur eine breiförmige zerfliessliche Masse, welche an der Luft viel Salzsäure entwickelt. Der Schmelzpunct des festen Chlorcyans wurde bei 145⁰, der Erstarrungspunct bei 139⁰ gefunden.

---

## Ueber einige Derivate der Paraoxybenzoesäure[1].

Von B. Ladenburg und A. Fitz.

(Bull. soc. chim. 5, 414. Juin 1866.)

*Darstellung der Anissäure und Paraoxybenzoësäure.* Zur Darstellung der Anissäure giesst man 1 Th. Anisöl in eine 50⁰ warme Lösung von 5 Thln. sauren chromsauren Kalis in 20 Thln. Wasser und 10 Thln. concentrirter Schwefelsäure. Die Reaction beginnt sofort und dauert nur einige Minuten. Nach dem Erkalten wird die Anissäure afiltrirt, in Ammoniak gelöst und wieder mit Salzsäure ausgefällt. Die Ausbeute beträgt 55, ja selbst 75 Proc. an Anissäure. Zur Umwandlung derselben in Paraoxybenzoësäure wurde die Methode von Saytzeff angewandt, nur mit dem Unterschiede, dass die Anissäure, anstatt in zugeschmolzenen Röhren, in einem Ballon, der mit einer anfangs aufsteigenden und dann durch einen geneigten Kühler hindurchgehenden Röhre verbunden war, mit concentrirter bei 127⁰ siedender Jodwasserstoffsäure erhitzt wurde. Alles gebildete Jodmethyl konnte auf diese Weise aufgefangen werden. Das Erhitzen wurde so lange fortgesetzt, bis kein Oel mehr überging und die entstandene Paraoxybenzoësäure nach der Methode von Saytzeff gereinigt.

---

1) Fortsetzung der früheren Untersuchung von Ladenburg, s. diese Zeitschr. N. F. 2, 325. F.

*Paraoxybenzoësäure-Aether.* 1. *Monomethyläther.* Paraoxybenzoësäure, Jodmethyl und kaustisches Kali wurden in dem durch die Gleichung:

$$C_7H_6O_3 + JCH_3 + KHO = C_7H_5O_3,CH_3 + JK + H_2O$$

gegebenen Verhältniss in einer zugeschmolzenen Röhre auf 120° erhitzt. — Das Product der Reaction wurde mit Wasser gewaschen, der nicht gelöste Theil abfiltrirt, an der Luft getrocknet und destillirt. Er ging fast vollständig bei 280° über und erstarrte sofort. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Aether erhält man die Verbindung vollständig rein. Sie ist unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heissem, aus dem sie sich beim Erkalten als ein nach kurzer Zeit erstarrendes Oel abscheidet, sie ist ferner leicht löslich in Alkohol und Aether und krystallisirt beim Verdunsten der ätherischen Lösung in grossen Blättern, die bei 17° schmelzen und bei 283° sieden. Der Paraoxybenzoësäure-Monomethyläther ist isomerisch mit der Anissäure, mit dem Methyläther der Salicylsäure und der Methylsalicylsäure, ferner mit der Mandelsäure, der Phenoxacetsäure und der Cresotinsäure. Die drei letzteren Isomeren aber sind ganz anders constituirt, wie die Formeln:

$$C_6H_4\begin{cases}OH\\CO_2,CH_3\end{cases},$$
Paraoxybenzoësäure-Methyläther

$$C_6H_5,CH(OH)CO_2H,$$
Mandelsäure

$$C_6H_5,O,CH_2,CO_2H,$$
Phenoxacetsäure

$$C_6H_3\begin{cases}OH\\CH_3\\CO_2H\end{cases}$$
Cresotinsäure

zeigen. Erhitzt man diesen Aether mit concentrirtem wässrigem Ammoniak in einer zugeschmolzenen Röhre, so bildet sich Paraoxybenzamid, welches beim Erkalten in langen weissen Nadeln krystallisirt.

2. *Monoäthyläther* wird auf dieselbe Weise, wie der Methyläther erhalten. Er ist fest und verflüchtigt sich ohne Zersetzung bei ungefähr 300°.

3. *Bimethyläther* (Methylparaoxybenzoësäure-Methyläther). Man erhitzt 2 Mol. Kalihydrat mit 1 Mol. Paraoxybenzoësäure und 2 Mol. Jodmethyl. Nach Beendigung der Reaction wird der Röhreninhalt in Wasser gegossen, der sich abscheidende feste Körper abfiltrirt, an der Luft getrocknet und durch Destillation gereinigt. Man erhält so eine weisse krystallinische Substanz, die identisch mit Cahours' Anissäure-Methyläther ist. Der Schmelzpunct liegt bei 45° (Cahours fand 46°), der Siedepunct bei 255°. Durch Kochen mit Kali liefert dieser Aether Anissäure. Das zweite Methylatom tritt weder beim Erhitzen mit wässriger noch alkoholischer Kalilösung auf sehr hohe Temperatur aus. Erhitzt man den Aether mit der zur Elimination von einem Methylatom genau hinreichenden oder einer geringeren Menge Jodwasserstoffsäure, so entsteht Anissäure und nicht der Monomethyläther der Paraoxybenzoësäure.

4. *Biäthyläther* wurde wie der Methyläther dargestellt. Er ist ein fast farbloses Oel, mit einem schwachen aber angenehmen Geruch, schwerer als Wasser und unlöslich darin, leicht löslich in Alkohol und Aether. Sein Siedepunct liegt zwischen 273 und 276⁰. Heisse Kalilauge zersetzt ihn unter Bildung von Aethylparaoxybenzoësäure.

*Aethylparaoxybenzoësäure.* Die Eigenschaften dieser Säure sind bereits früher beschrieben. Sie ist verschieden von der Säure, welche Cannizzaro durch Zersetzung des vom Anisalkohol abgeleiteten Cyanürs mit Kali erhielt. Cannizzaro's Säure muss als Methylparaoxyalphatoluylsäure betrachtet werden, sie ist das Methylderivat einer bis jetzt unbekannten, der Paraoxybenzoësäure homologen Säure, welche zu der Alphatoluylsäure in demselben Verhältniss steht, wie die Paraoxybenzoësäure zur Benzoësäure.

$$C_6H_4\begin{cases}O,C_2H_5\\CO_2H\end{cases} \qquad\qquad C_6H_4\begin{cases}O,CH_3\\CH_2,CO_2H\end{cases}$$

Aethylparaoxybenzoësäure — Cannizzaro's Säure.

*Aethylparaoxybenzoësaure Salze.* Das *Natronsalz* ist leicht löslich in Wasser, selbst in kaltem. Man erhält es beim Verdunsten in vollständig ausgebildeten Tafeln, ganz analog den Krystallen, welche das anissaure Natron unter denselben Umständen bildet. Beide Salze werden rasch opak durch Verlust des Krystallwassers. Das *Kalksalz* erhält man als einen weissen krystallinischen Niederschlag, wenn man zu der concentrirten Lösung des Natronsalzes Chlorcalcium setzt. Aus heissem Wasser krystallisirt es in abgeplatteten Nadeln. Das *Barytsalz* gleicht dem Kalksalz und wird wie dieses dargestellt. Aus heissem Wasser krystallisirt es in Blättern. Das *Bleisalz* ist in siedendem Wasser löslich und krystallisirt daraus in kleinen glänzenden Flitterchen. Das *Silbersalz* ist fast unlöslich in Wasser, selbst in siedendem. Aus der heissen Lösung krystallisirt es in langen Nadeln.

*Einwirkung von Phosphorchlorid auf Paraoxybenzoësäure.* Mischt man in einem Ballon gut getrocknete Paraoxybenzoësäure mit Phosphorchlorid in dem durch die Theorie gegebenen Verhältniss, so tritt allmälig Reaction ein und es entwickelt sich viel Salzsäure. Um die Reaction zu beendigen, erwärmt man auf dem Wasserbade und destillirt. Zuerst geht Phosphoroxychlorid, dann unzersetztes Phosphorchlorid und bei einer viel höheren Temperatur ein chlorhaltiges Oel über, welches durch Wasser in Salzsäure und Chlordracylsäure zerlegt wird[1]).

1) Vergl. hierüber auch Beilstein und Schlun, diese Zeitschr. N. F. 1, 143 und Ann. Ch. Pharm. 133, 244. F.

# Chemische Mittheilungen in Betreff der China-Alkaloide und der Stickstoffbestimmung mittelst Natronkalks.

Von E. A. van der Burg.

(Zeitschr. anal. Ch. 4, 273.)

Der Verf. hat verschiedene Methoden zur Bestimmung der Menge der Alkaloïde in Chinarinden näher geprüft und dabei folgende Resultate erhalten:

I. *Methode von* de Vrij (Jahresber. 1864, 728). Diese Methode giebt keine genauen Resultate, weil 1. die vollständige Ausziehung der Alkaloïde aus der Chinarinde durch Kalk und Alkohol sehr schwer geschieht, 2. weil überdies Kalk in Lösung kommt, der später theilweise als Cinchonin in Rechnung gebracht wird, und 3. weil die Trennung der Basen auf dem angegebenen Wege unbefriedigende Resultate liefert, welche weder absoluten noch relativen wissenschaftlichen Werth besitzen, da sie je nach der Zusammensetzung der Chinarinde auch relativ ganz verschieden sein werden.

II. *Methode von* Rabourdin (Jahresber. 1861, 533). Diese Methode zur Bestimmung der Gesammtmenge der Alkaloïde liefert ein noch weit ungünstigeres Resultat, als die von de Vrij, weil das Ausziehen der Rinde bei gewöhnlicher Temperatur mit 4 procentiger Salzsäure höchst mangelhaft und unvollständig, bei weitem unvollständiger, als nach de Vrij's Methode mit Kalk und Alkohol stattfindet. Der Verf. empfiehlt eine Vereinigung beider Methoden in folgender Weise. Die Rinde wird mit Alkohol und Kalk ausgekocht und die Behandlung so lange wiederholt und fortgesetzt, bis die Untersuchung deutlich ergiebt, dass der Rückstand nur unbedeutende Mengen von Alkaloïden zurückhält. Nach dem Verdampfen der mit Essigsäure übersättigten Lösung, dem Lösen in Wasser und Filtriren wird mit Natronlauge gefällt, die Abscheidung der Farbstoffe durch Lösen in Salzsäure und fractionirtes Fällen mit Ammoniak bewirkt und die Alkaloïde endlich in Alkohol gelöst, in einem tarirten Platingefäss verdampft, getrocknet und gewogen. Da Chinidin und in höherem Masse Chinin in reinem Wasser etwas löslich ist, so ist es empfehlenswerth nach der Fällung mit Natronlauge und dem Auswaschen des Niederschlags das Waschwasser, sobald dies nicht mehr stark alkalisch reagirt und einen schwach bittern Geschmack anzunehmen beginnt, für sich aufzufangen, mit Aether zu schütteln, die ätherische Lösung zu verdampfen und den Rückstand mit dem Niederschlage zu vereinigen und weiter zu behandeln.

III. *Methode von* Mann *zur Trennung der Chinaalkaloïde von einander* (Jahresber. 1863, 707). Diese Methode beruht vollständig auf einer Mystification, einer ungenauen Beobachtung und einer unerklärlichen Oberflächlichkeit. Die Löslichkeit der schwefelsauren Salze

der Chinabasen in Seignette- und Glaubersalzlösung von der angegebenen Stärke ist ungefähr dieselbe, wie in Wasser.

IV. *Methode von* Delffs (Jahresber. 1863, 702). *Verhalten der Chinaalkaloïde zu einer Kaliumplatincyanürlösung.* Die Angabe von Delffs, dass durch dieses Reagenz nur Cinchonin- und Chinidin-, aber nicht Chinin- und Cinchonidinsalze gefällt werden, ist unrichtig, alle 4 Alkaloïde werden gefällt. Von Schwarzenbach ist bereits die unlösliche Chininverbindung beschrieben (Jahresber. 1857, 602 und 1859, 393).

1. *Neutrales cyanwasserstoffsaures Cinchoninplatincyanür.* Der Analyse wurden unterworfen: *a.* das bei gewöhnlicher Temperatur gefällte Salz, *b.* die aus der kochenden wässerigen Lösung nach dem Erkalten abgesetzten Krystalle, und *c.* die aus Alkohol krystallisirte Verbindung. In allen 3 Fällen war die Verbindung wasserfrei und nach der Formel ($C_{20}H_{24}N_2O$,HCy)PtCy zusammengesetzt.

2. *Saures cyanwasserstoffsaures Cinchoninplatincyanür.* Schwefelsaures Cinchonin wurde in schwefelsäurehaltigem Wasser bei erhöhter Temperatur gelöst und Kaliumplatincyanür zugesetzt. Es entstand sofort ein amorpher öliger Niederschlag, der beim Erkalten gestand und nach Verlauf einiger Zeit theilweise krystallinisch ward. Lässt man die siedende wässrige Lösung äusserst langsam erkalten, so erhält man das Salz ganz in grossen, prächtig federförmig vereinigten Parallelepipeda. Zusammensetzung: $C_{20}H_{24}N_2O$,2HCy,2PtCy.

3. *Neutrales cyanwasserstoffsaures Chininplatincyanür.* In einer Lösung von salzsaurem Chinin in warmem Wasser (ohne Zusatz von Säure) entstand ein theils öliger, theils harziger amorpher Niederschlag, der sich wie frisch bereiteter amorpher Schwefel zu dünnen fluorescirenden Fäden ausziehen liess und unter dem Mikroskop keine Spur von krystallinischer Structur zeigte, auch nicht nach dem Erkalten, wodurch die Verbindung hart geworden war. Es gelang nicht die Verbindung durch langsames Abkühlen der siedenden wässrigen oder alkoholischen Lösungen zum Krystallisiren zu bringen. Zusammensetzung: $C_{20}H_{24}N_2O_2$,HCy,PtCy + $H_2O$.

4. *Saures cyanwasserstoffsaures Chininplatincyanür* wurde wie das Cinchoninsalz dargestellt. Breite, gestreifte, unter dem Mikroskop tafelförmige Krystalle. Die analytischen Resultate passten für die von Wertheim aufgestellte Formel $C_{20}H_{24}N_2O_2$,2HCy,2PtCy + $H_2O$ jedoch verlor das Salz beim Erhitzen auf 150—180° kein Wasser und bei höherer Temperatur wurde es zersetzt.

5. *Neutrales cyanwasserstoffsaures Chinidinplatincyanür* wurde auf dieselbe Weise dargestellt und zeigte auch vollkommen dieselben Erscheinungen und Eigenschaften, wie das entsprechende Chininsalz. Zusammensetzung: $C_{20}H_{24}N_2O_2$,HCy,PtCy + $1\frac{1}{2}H_2O$.

6. *Saures cyanwasserstoffsaures Chinidinplatincyanür.* Krystallinischer, in verdünnter Schwefelsäure nicht merklich löslicher Niederschlag. Zusammensetzung: $C_{20}H_{24}N_2O_2$,2HCy,2PtCy + $2\frac{1}{2}H_2O$.

7. *Neutrales cyanwasserstoffsaures Cinchonidinplatincyanür* war

im Aeussern nicht von den entsprechenden Salzen des Chinins und Chinidins zu unterscheiden. Zusammensetzung: $Є_{20}H_{24}N_2Θ$,HCy,PtCy ($+ H_2O$?).

8. *Saures cyanwasserstoffsaures Cinchonidinplatincyanür.* Theils harziger, theils krystallinischer Niederschlag, beim Erkalten der heissen Lösung ganz krystallisirend. Zusammensetzung: $Є_{20}H_{24}N_2Θ$, 2HCy,2PtCy $+ 2^1/_2 H_2Θ$.

*Löslichkeit der Hydrocyanplatinverbindungen.*

| | Alkohol von 0,8 spec. Gew. bei 16° | | Aether von 0,725 sp. G. bei 15° | Wasser | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | bei Siedeh. ungefähr | | | bei Siedeh. ungefähr |
| Neutr. Cinchonisalzn . | 18°—952,4 Th. | 198,5 Th. | unwägb. Spuren | 18° —10000 Th. | 204,5 Th. |
| „ Chininsalz . . . | 18°— weniger als 5 Th. | in jedem Verhältniss | | 18° — 1852 „ | 56,5 „ |
| „ Chinidinsalz . . | 17°— weniger als 3,5 Th. | | unlöslich, sowohl bei gewöhnl. Temp. wie bei Siedehitze | 20° — 2273 „ | 91 „[1]) |
| „ Cinchonidinsalz | ? | ? | | ? | ? |
| Saures Cinchoninsalz . | 17°—6666 Th. | 2000 Th. | | 16° — 909 „ | 13 „ |
| „ Chininsalz . . . | 19°—1270 „ | 834 „ | | 18,5°— 1351,3 „ | 20 „ |
| „ Chinidinsalz . . | 17° - 2353 „ | 1371 „ | | 19,5°— 1923 „ | weniger als 4 Th. |
| „ Cinchonidinsalz | 19°— 727,2 „ | 600 „[2]) | | 20° — 961,5 „ | 4 „ |

1) Das Salz schmolz beim Erwärmen mit Wasser zu einer hellgelben öligen Flüssigkeit.
2) Das Salz schmolz in siedendem Alkohol.

Schliesslich führt der Verf. eine Reihe von Versuchen an, aus denen hervorgeht, dass die Methode zur Stickstoffbestimmung von Varrentrapp und Will bei den Chinabasen und den meisten andern Alkaloïden nicht angewandt werden kann, weil bei der gewöhnlichen Art der Verbrennung nur ein geringer Theil des Stickstoffs als Ammoniak entweicht. Bei bedeutend erhöhter Temperatur wird freilich die Bildung von Ammoniak befördert, aber es findet doch noch ein erheblicher Verlust statt[1]).

1) Auch bei der Stickstoffbestimmung im Blutlaugensalz erhielt der Verf. viel zu niedrige Zahlen. Fresenius bemerkt aber dazu, dass in seinem Laboratorium die Stickstoffbestimmung im Blutlaugensalz schon seit Jahren als Uebungsaufgabe diene und dass die Resultate bei richtiger Arbeit stets ganz befriedigend waren. F.

## Ueber die Bildung secundärer Amine der Phenyl- und Tolylreihe.

Von G. de Laire, Ch. Girard und P. Chapoteaut.

(Compt. rend. 63, 91.)

Das von Hofmann bei mehreren Reactionen beobachtete *Diphenylamin* bildet sich bei der Einwirkung von Anilin auf Anilinsalze. Es eignen sich hierzu das salzsaure, schwefelsaure, salpetersaure, arsensaure und phosphorsaure Salz, ebenso die Verbindungen des Anilins mit den Chloriden des Zinks, Zinn, Calcium und Quecksilber. Am vortheilhaftesten lässt man Anilin auf salzsaures Anilin einwirken. Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung:

$$N\begin{cases}C_6H_5\\H_2\end{cases} + N\begin{cases}C_6H_5\\H_2\end{cases} = N\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_5\\H\end{cases} + NH_3$$

*Diphenylamin.* Man erhitzt in einem langhalsigen Kolben, der mit einem Kühler versehen ist, 1 Mol. salzsaures Anilin mit $1\frac{1}{2}$ Mol. chemisch reinem Anilin 30—35 Stunden lang auf 210—240°. Man erhält bis zu $\frac{1}{5}$ des angewandten Anilins an Diphenylamin. Beim Arbeiten unter höherem Druck, namentlich in zugeschmolzenen Röhren, verläuft der Process rascher und ergiebiger. Das erhaltene Gemenge von Diphenylamin, Farbstoffen, salzsaurem Diphenylamin, salzsaurem und freiem Anilin behandelt man mit Salzsäure und 20—30 Mal so viel warmem Wasser. Durch das Wasser wird das salzsaure Diphenylamin zersetzt, die freie Base scheidet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit als ein bald erstarrendes Oel ab. Man reinigt die Base durch Umkrystallisiren aus Aether oder Benzol. Sie siedet bei 310° und zeigt alle von Hofmann angegebenen Eigenschaften.

*Ditoluylamin* $N\begin{cases}C_7H_7\\C_7H_7\\H\end{cases}$ entsteht in ganz analoger Weise, wenn man Toluidin auf salzsaures Toluidin einwirken lässt. Die Abscheidung und Reinigung der abgeschiedenen Base erfolgt ganz in der angegebenen Weise. Die Base ist vollkommen weiss, krystallinisch und siedet bei 355—360°. Mit Salpetersäure färbt sie sich gelb und nicht blau, wie das Diphenylamin. Sonst entspricht dieselbe dem Diphenylamin vollkommen. Auch die Salze des Toluylamins werden durch Wasser zerlegt.

*Phenyltoluylamin* $N\begin{cases}C_6H_5\\C_7H_7\\H\end{cases}$, schon von Hofmann bei der Destillation des Toluidinblaus erhalten, bildet sich bei der Einwirkung des Anilins auf salzsaures Toluidin oder von Toluidin auf salzsaures Anilin. In beiden Fällen, besonders in letzterem, erhält man ein Ge-

menge von Diphenylamin, Ditoluylamin und Phenyltoluylamin. Die Trennung dieser Basen gelang nur sehr schwer durch fractionirtes Destilliren.

Wie oben bemerkt, bilden sich diese secundären Basen viel leichter beim Operiren in zugeschmolzenen Röhren. Durch ein längeres Erhitzen nimmt aber die Menge der gebildeten Basen ab. Es entstehen über 360° flüchtige Verbindungen, wahrscheinlich tertiäre Monamine.

---

**Bemerkungen zu Frankland's und Duppa's „synthet. Untersuchungen über Aether."** Von A. Geuther.

Die neuerlichst in den Roy. Soc. Proc. 15, 37[1]) erschienene Abhandlung von Frankland und Duppa, speciell über die „Synthese von Aetherarten aus Essigäther" veranlasst mich zu einigen Bemerkungen.

Zunächst muss ich erwähnen, dass diese Abhandlung schon im Juli vorigen Jahres abgefasst und im November vorigen Jahres vor der R. S. gelesen worden ist. Den Herren Frankland und Duppa war also bei der Abfassung meine ausführliche Mittheilung vom 15. September vorigen Jahres in der Jen. Zeitschr. f. Medic. u. Naturwissensch. 2, 387[2]) über denselben Gegenstand noch nicht bekannt, sie kannten nur meine frühere kürzere Mittheilung aus dem Jahre 1863 in den Gött. Nachr. Daraus erklärt es sich, dass sie das, was ich dort gegen ihre im Augustheft der Ann. Ch. Pharm.[3]) des vorigen Jahres enthaltene Anschauungsweise angeführt habe, nicht berücksichtigt haben. Es betraf das ihre Meinung *wirkliche Buttersäure* und vielleicht auch *Capronsäure* erhalten zu haben, anderntheils die Constitution der ätherartigen Flüssigkeiten, welche sie aus ihren Hauptproducten durch die Einwirkung von Barytwasser erhalten hatten. Im Betreff dieser letzteren habe ich vorausgesagt, dass sie sich als Methyl- und Aethylaceton ergeben werden, wie das nun wirklich der Fall ist; im Betreff der ersteren habe ich die Meinung ausgesprochen, die vermeintliche Buttersäure sei *nicht* die wirkliche, sondern *Aethyl-Essigsäure*, die vermeintliche Capronsäure aber *Diäthyl-Essigsäure*, von mir *Aethylen-Methylencarbonsäure* und *Diäthylen-Methylencarbonsäure* genannt. Was die letztere Säure anlangt, so waren schon in jenen ersten Notizen genügend Thatsachen mitgetheilt, welche die Nichtidentität der Diäthyl-Essigsäure und der Capronsäure zeigten: ein um 11° verschiedener Siedepunct der Aether, eine Verschiedenheit in der Löslichkeit und Krystallisation der Silbersalze. Fr. und D. haben in ihrer neuen Publication nun auch die Identität beider fallen lassen. Indess, was die erstere Säure, die Aethyl-Essigsäure anlangt, so sagen diese Chemiker, dass es ihnen nicht möglich gewesen sei, irgend einen Unterschied zwischen der Aethacetsäure (Aethyl-Essigsäure) und der Buttersäure zu entdecken. Sie stützen diesen Ausspruch: 1. auf den Geruch, das spec. Gewicht, den Siedepunct und die Dampfdichte des Aethers dieser Säure; 2. auf Geruch und Siedepunct der Säure selbst und 3. auf das Silbersalz und dessen schwachen Geruch nach ranziger Butter.

Was zunächst den Geruch anlangt, so ist dessen Uebereinstimmung bei Verbindungen, deren Identität auf andere Weise schon constatirt ist, ein nothwendiges Erforderniss, für sich allein kann er indessen ein Beweismittel nicht abgeben. Sehen wir also zunächst, wie es mit der Gleichheit der übrigen Eigenschaften steht.

Aethylessigsäure-Aether siedet nach Fr. und D. bei 119°; der Buttersäure-Aether siedet nach Pierre, (Liebig und Kopp Jahresber. f. 1847 u. 48, 62) bei 119°, nach Kopp (ebend. 67) dagegen bei 114,8°. Fr. und D. acceptiren den Siedepunct von Pierre, ohne auch nur die abweichende Beobachtung von Kopp zu erwähnen, welche in dem nämlichen Jahres-

1) Diese Zeitschr. N. F. 2, 270. 2) ebenda 2, 5. 3) ebenda 1, 395.

berichte einige Seiten hinter den von Pierre mitgetheilten Resultaten aufgeführt ist. Welcher von beiden Siedepuncten ist aber wohl der richtigere? Ohne Zweifel der von Kopp, weil dieser Forscher die Bestimmung desselben im Dampfe, Pierre dagegen sie in der Flüssigkeit selbst vorgenommen hat. (Vergl. ebend. 60 u. 66.) (Ich setze dabei voraus, dass Fr. und D. corrigirte Siedepuncte angeben und zur Vergleichung gebrauchen. Freilich werde ich an dieser Meinung durch andere Siedepunctangaben von Fr. und D., die nicht corrigirt sein können, wieder irre.) Darnach hat also der Aethylessigsäure-Aether *nicht den gleichen*, sondern einen um etwa 4° *höheren* Siedepunct, als der Buttersäure-Aether.

Das spec. Gewicht des Aethylessigsäure-Aethers ist nach Fr. und D. 0,8942 bei 0°; das des Buttersäure-Aethers nach Pierre 0,9019 bei 0°, nach Kopp 0,90412 bei 0°. Die beiden letzten Bestimmungen weichen mithin von der von Fr. und D. gefundenen Zahl um 0,0077 resp. 0,0099 ab, Differenzen, welche von dieser Grösse wohl bei *metameren, nicht* aber bei *identischen* vorkommen können.

Der *Siedepunct der Aethyl-Essigsäure* ist nach Fr. und D. genau bei 161°; der Siedepunct der Buttersäure aber nach einer älteren Angabe von Pelouze und Gelis bei 164°, nach einer neueren von Kopp dagegen bei 157°. Dass die letztere richtiger als die erstere ist, ich glaube darüber kann unter Chemikern kein Zweifel sein. Die Differenz von 4°, um welche also die Aethyl-Essigsäure höher siedet, als die Buttersäure, ist eine solche, welche gleichfalls nur bei *metameren, nicht aber identischen* Verbindungen vorkommen kann. Es ist aber das dieselbe Differenz, wie sie die Aether der beiden gezeigt haben.

Endlich geben vom äthyl-essigsauren Silberoxyd Fr. und D. an, dass es in schönen verästelten nadelförmigen Krystallen, die zu grossen kugeligen Massen zusammengehäuft sind, erhalten wird, sowie, dass die Lösung sowohl als die Krystalle einen schwachen Geruch nach ranziger Butter besitzen. Vom buttersauren Silberoxyd geben Pelouze und Gelis an, dass es weisse glänzende, dem essigsauren Silberoxyd ähnliche Schuppen darstelle und Lerch, dass es beim freiwilligen Verdunsten in Dendriten anschiesse. Auch hier scheint also Identität keineswegs vorzuliegen.

Aber selbst, wenn Siedepunct und spec. Gew. der entsprechenden äthylessigsauren Verbindungen mit den der Buttersäureverbindungen *völlig übereinstimmte*, so würde doch damit bekanntermassen die Identität beider noch keineswegs bewiesen sein, es würde vielmehr nur eine Thatsache mehr vorliegen, wie sie bei metameren Verbindungen längst beobachtet ist, dass nämlich deren Siedepunct und spec. Gew. genau dasselbe sein kann. Da die Dampfdichte bei allen metameren Verbindungen die nämliche ist, so versteht es sich, dass auch sie nicht zum Identitätsbeweis benutzt werden kann. Das Ungenügende dieses Beweises haben Fr. und D. offenbar erkannt, denn sie halten es für nöthig auf ihre „weiter unten dargethanen Gründe, warum sie die Verbindungen für identisch halten", hinzuweisen. Diese Gründe sind aber reine Speculationen, keine Thatsachen, also wiederum völlig beweislos.

So bleibt denn schliesslich kein anderes Resultat, als *dass* Fr. *und* D. *die Identität der Aethyl-Essigsäure und Buttersäure nichts weniger als bewiesen haben, dass vielmehr im Gegentheil aus ihren Beobachtungen die Verschiedenheit beider gefolgert werden muss.*

Ganz gleich dem Vorigen verhält es sich mit der Meinung Fr. und D.'s, die von ihnen erhaltene *Amyl-Essigsäure* sei identisch mit der *Oenanthylsäure.* Sie haben von ihrer Säure bloss Entstehungsweise und Analyse des Silbersalzes mitgetheilt. Ihre Angabe, das Bariumsalz sei „eine seifenartige Substanz", widerspricht geradezu ihrer Annahme, denn oenanthylsaurer Baryt krystallisirt leicht „in weissen, perlglänzenden Schuppen." Auch hier sind es die „weiter unten" angeführten Gründe speculativer Art, auf die sie verweisen, anstatt mit Thatsachen zu beweisen. In der That, Frankland und Duppa muthen den Chemikern ein gutes Stück Vertrauen auf

die Richtigkeit ihrer Speculationen zu, von dem sie selbst so viel besitzen, dass sie sogar über vorhandene thatsächliche Widersprüche hinwegsehen.

Es ist nicht meine Absicht, mich mit diesen Speculationen weiter zu beschäftigen, es werden darüber endgültig, und ich hoffe bald, Thatsachen entscheiden, ich habe hier nur noch Einiges in der Betrachtungsweise Fr. und D.'s hervorzuheben, welches mit den Thatsachen im Widerspruch ist oder doch nicht aus ihnen ohne Weiteres gefolgert werden kann. Frankland und Duppa haben ausser der von mir dargestellten und

1. *äthylen-di-methylencarbonsaures Aethylen* (Aethyldiacetsäure-Aether), von ihnen *äthacetonkohlensaures Aethyl* genannten Verbindungen noch erhalten:

2. *Diäthacetonkohlensaures Aethyl.* Fr. und D. *Diäthylen-di-methylencarbonsaures Aethylen.* G. (Diäthyl-diacetsäure-Aether.)

3. *Aethacetsaures Aethyl.* Fr. und D. (Buttersäure-Aether). *Aethylenmethylencarbonsaures-Aethylen.* G.

4. *Diäthacetsaures Aethyl.* Fr. und D. *Diäthylen-methylencarbonsaures Aethylen.* G.

Um die Entstehung dieser Verbindungen zu erklären, denken sich Fr. und D., dass bei der Einwirkung des Natriums auf den Essigsäure-Aether 4 verschiedene Processe vor sich gehen, in denen allen eine Substitution von Wasserstoff durch Natrium, und so die Entstehung folgender Natriumverbindungen stattfinden soll:

1. Natriumacetonkohlensaures Aethyl. Fr. und D. (Natrium-diessigsäure-Aether).

2. Dinatriumacetonkohlensaures Aethyl. Fr. und D. (Dinatrium-diessigsäure-Aether.)

3. Natriumessigsaures Aethyl. Fr. und D.

4. Dinatriumessigsaures Aethyl. Fr. und D.

Bei 1. und 2. wirken 2 Mgt. Essigäther, die Hälfte des Aethyls tritt als Alkohol aus; bei 3. und 4. wirkt nur 1 Mgt., es findet einfache Substitution statt. Aus diesen 4 Natriumverbindungen entstehen, durch Einwirkung von Jodäthyl, einfach die Aethylverbindungen. Die Grundlage für diese Anschauungsweise Fr. und D.'s bilden also die 4 Natriumverbindungen, von ihrer Existenz wird offenbar die Richtigkeit der ersteren abhängig sein.

Nun habe ich aber gezeigt, und ich glaube, so exact wie möglich, dass bei der Einwirkung von Natrium auf Essigäther, abgesehen von etwas färbender Materie und etwas von unvermeidlicher Feuchtigkeit herstammenden essigsaurem Natron, ausser Alkoholnatron *nur* die *eine* Verbindung, das äthylen-di-methylencarbonsaure Natron (natriumacetonkohlensaures Aethyl. Fr. und D.) entsteht, ferner, dass diese Vebindung ein *wirkliches Natronsalz* ist, aus dem sich auf gewöhnliche Weise die freie Säure und aus ihr das Baryt und Kupfersalz darstellen lassen. Dem gegenüber haben Fr. und D. nicht einmal den Versuch gemacht, auch nur eine einzige der 4 von ihnen vorausgesetzten Natriumverbindungen darzustellen, obwohl gerade die Isolirung derselben ein nothwendiges Erforderniss für den Beweis ihrer Existenz in dem unmittelbaren Product die Einwirkung von Natrium auf den Essigäther sein musste. Dieser Versuch freilich würde Fr. und D. gezeigt haben, dass darin ausser der einen von mir isolirten keine der übrigen vorhanden ist. Aber es braucht dieser Natriumverbindungen zur Entstehung der übrigen 3 Aether gar nicht, da sie aus dem äthylen-di-methylencarbonsauren Aethylen ganz leicht unter dem Einfluss des Alkoholnatrons, das Fr. und D. vor der Umsetzung mit Jodäthyl nicht entfernt haben, gebildet werden können und zwar, wie ich schon zum Theil früher gezeigt habe, auf folgende Weise:

$$\left\{\begin{array}{l} C_6H_{10}O_6,C_2H_5 + C_2H_5O,NaO = C_8H_{14}O_6,C_2H_5\,(2) + HO,NaO \\ C_6H_{10}O_6,C_2H_5 + HO,NaO = C_4H_8O_4,C_2H_5\,(3) + C_2H_3O_3,NaO \end{array}\right\}$$

$$C_6H_{10}O_6,C_2H_5 + C_2H_5O,NaO = C_6H_{12}O_4,C_2H_5\,(4) + C_2H_3O_3,NaO$$

Bei der Einwirkung von *Jodmethyl* auf das aus dem Essigsäure-*Aethyl-*

äther und Natrium hervorgegangene Product haben Fr. und D. ausser dem von ihnen di-methaceton-kohlensauren Aethyl (di-methylen-carbonsaures Aethylen; di-methyl-di-acetsaures Aethyl) noch eine, von ihnen nur *einmal* ziemlich rein[1]) erhaltene und *methaceton-kohlensaures Aethyl* genannte Verbindung erhalten, die sie für identisch erklären mit dem von mir dargestellten *äthylen-di-methylencarbonsauren Methylen.* Da sie weder Siedepunct noch spec Gew. dieser Verbindung bestimmt haben, noch sonst ein characteristisches Merkmal angeben, so lässt sich nur aus der Zersetzung, welche dieselbe durch Basen erfährt, ein Schluss auf ihre Constitution machen. Sie zerfällt dabei nämlich in Kohlensäure, Alkohol und *Methyl*aceton. Nun existiren aber von der Zusammensetzung der fraglichen Verbindung 2 Körper, der von mir dargestellte Methyläther der Aethyldiacetsäure also und der von Brandes (Jen. Zeitschr. f. Medic. u. Naturw. 3, 33) erhaltene Aethyläther der Methyldiacetsäure, zwei ihren Eigenschaften nach verschiedene, also nur *metamere* Körper. Die von Fr. und D. angegebene Zersetzung durch Basen wird aber, der Analogie nach, nur die von Brandes, nicht die von *mir* erhaltene Verbindung erfahren können, letztere vielmehr dabei in Kohlensäure, *Methylalkohol* und Aethylaceton zerfallen müssen.

Was schliesslich die eben erwähnte von Fr. und D. gefundene Zersetzung des Aethers der Aethylen-di-methylencarbonsäure beim Kochen mit Kalilauge in Kohlensäure, Alkohol und Aethylaceton und den „Widerspruch" anlangt, in dem diese Thatsache mit meinen Angaben (Gött. Nachr. 1863, 290) steht, so bedarf es meinerseits, um die Sache ins rechte Licht zu setzen, nur der wörtlichen Anführung dessen, was ich gesagt habe, dass nämlich die Verbindung „mit *alkalihaltigem Wasser*" ohne Zersetzung gekocht werden kann. Dass zwischen „alkalihaltigem Wasser" und „Kalilauge" ein bedeutender Unterschied ist, werden Fr. und D. so gut, wie alle Chemiker wissen.

---

**Bestandtheile der Wuzel der Sarracenia purpurea.** Von Stan. Martin. 1. Ein Alkaloid, *Sarracenin*, weiss, in Alkohol und Aether löslich, von bitterem Geschmack, mit Säuren Salze bildend, von denen das Sulfat in Nadeln krystallisirt. Dasselbe findet sich in den salzigen Bestandtheilen der Wurzel und wird erhalten, wenn man ein concentrirtes Decoct bis zum Syrup eindampft und den Rückstand mit dem doppelten Volumen Aether übergiesst. Nach 2 Tagen, wobei häufig geschüttelt worden, hebt man den Aether ab, lässt ihn an der Luft verdunsten, löst den Rückstand in schwefelsäurehaltigem Wasser und verdampft die Lösung auf dem Wasserbade, wo sich bald Krystalle des Sulfates abscheiden. Die Krystalle werden durch doppelt-kohlensaures Natron zerlegt und das freie Alkaloid mit Alkohol ausgezogen. — 2. Ein zerreibliches, tanninähnliches *Harz*, in Alkohol und Aether leicht löslich. Die Wurzel enthält davon 6 %. — 3. Ein in Wasser und Alkohol löslicher, aromatisch-bitterer *Extractivstoff*. — 4. Ein *Farbstoff* in der Epidermis. (Schmidt's Jahrb. 130, 154)

---

**Ueber das Ozon im Blute.** Von Lewisson. Der Verf. hat sich überzeugt, durch Versuchsreihen mit verschiedenen Gasen, dass das Blut die Fähigkeit besitzt, den Sauerstoff der Luft zu ozonisiren, eine Eigenschaft, welche auch noch dem mit Kohlenoxyd gesättigten Blute zuzuschrei-

---

1) Sie sagen: „Bei einer Operation indessen, als die Einwirkung des Natriums auf den Essigsäure-Aether nicht so weit getrieben war, erhielten wir ein Product, welches fast ganz aus methaceton-kohlensauren Aethyl bestand." Es wäre ganz irrthümlich, wollte man diese Zufälligkeit zu dem Schlusse benutzen, als entstände bei weniger Natrium eine natriumärmere Verbindung als bei mehr, wie ein Blick auf den von Fr. und D. angewandten Apparat, in dem immer nur der sich verflüchtigende Essigäther, nicht aber auch die einmal gebildete und abgeflossene, nicht flüchtige Natriumverbindung wieder von Neuem mit dem Metall in Berührung kommt, klar zeigt.

ben ist. Auch der im Blute an sich gebundene Sauerstoff hat die Wirkung des Ozons, oxydirt demnach eingeführten Schwefelwasserstoff. Aehnlich werden $SbH_3$ und $AsH_3$ zersetzt, obgleich bei dieser Reaction kein freies As oder Sb nachgewiesen werden konnte Zur Anstellung der Versuche mit letzteren Gasen ist übrigens eine concentrirtere Blutlösung erforderlich, als beim Operiren mit Schwefelwasserstoff. (Virchow's Archiv 36, 15.)

---

**Bestandtheile des Lignum Colubrinum.** Von Berdenis van Berlekom. Dieses mit Erfolg gegen Wechselfieber benutzte Holz enthält ziemlich viel *Brucin* und in geringerer Menge *Strychnin*.

(Schmidt's Jahrb. 130, 154.)

---

**Ueber das Vorkommen zuckerbildender Substanzen in den Organen der Diabetiker.** Von M. Jaffé. Der Verf. befolgte bei der Untersuchung der Organe wesentlich das Verfahren von Kühne (Virchow's Arch. 32, 536), konnte aber nur selten und dann nur Spuren von *Glycogen* auffinden. Es wurde nur einmal im Gehirn, einmal in der Milz und endlich in der Pia mater nachgewiesen. In letzterem Falle wohl nur von der gleichzeitig bestehenden eitrigen Meningitis. (Virchow's Arch. 36, 20.)

---

**Ueber die Dichtigkeitsprobe der Quecksilbersalbe.** Von G. Pile. In eine 1000-Granflasche werden etwa 100 Gran der Salbe gegeben und durch gelindes Erwärmen geschmolzen. Nach dem Erkalten wägt man den Apparat, füllt ihn hierauf bis zur Marke mit Wasser und wägt abermals. Durch das so ermittelte spec. Gew. der Salbe ergiebt sich der Procentgehalt der Salbe aus folgenden Tabellen:

| | spec. Gew. | | sp. G. |
|---|---|---|---|
| 1 Th. Quecksilber u. 10 Th. Fett | 0,981 | 6 Th. Quecksilber u. 10 Th. Fett | 1,393 |
| 2 „ „ „ „ „ | 1,065 | 7 „ „ „ „ „ | 1,471 |
| 3 „ „ „ „ „ | 1,147 | 8 „ „ „ „ „ | 1,548 |
| 4 „ „ „ „ „ | 1,229 | 9 „ „ „ „ „ | 1,625 |
| 5 „ „ „ „ „ | 1,311 | 10 „ „ „ „ „ | 1,700 |

(Chem. News. 13, 273.)

---

**Untersuchungen über die Frage: Existirt die Norerde oder nicht?** Von R. Hermann. Um die Ursache der verschiedenen Angaben in Betreff der physikalischen Eigenschaften und des chemischen Verhaltens der Zirkonerde aufzuklären und namentlich um die Frage endgültig zu entscheiden, ob in den Zirkonen noch eine zweite Erde, die Norerde von Svanberg vorkomme, hat der Verf. neue Versuche angestellt, welche zu folgendem Ergebniss führten:

1. Das spec. Gew. der ächten Zirkone schwankt nur in den engen Grenzen von 4,438 und 4,707. Die angeblichen Zirkone von Marinpol mit dem spec. Gew. von 4,06—4,25 sind keine Zirkone, sondern Auerbachit. Andere Zirkone mit sehr niedrigem spec. Gew. sind pyrisch und erhöhen ihr spec. Gew. beim Glühen.

2. Reine Zirkonerde hat ein spec. Gew. von 5,45. Zirkonerde mit einem niedrigeren spec. Gew. ist entweder durch basisches Salz oder durch Thonerde verunreinigt.

3. Durch fractionirte Fällung von salzsaurer Zirkonerde aus Zirkonen vom Ilmengebirge mit oxalsaurem Ammon lässt sich dieselbe nicht, wie Svanberg gefunden zu haben glaubt, in Erden zerlegen, deren Atomgewicht zwischen 316 und 440 schwankt. Sowohl die durch abgepasste Mengen von oxalsaurem Ammon gefällte, als auch die dabei gelöst bleibende Erde hat ein Atomgewicht, das nur sehr wenig von der Zahl 380 abweicht. Nur wenn die Zirkonerde stark mit Thonerde verunreinigt ist, hat die bei diesen

Fällungen gelöst bleibende Erde ein niedrigeres Atomgewicht. Man kann daher wohl mit Sicherheit annehmen, dass die Norerde nicht existirt.

Zum Aufschliessen der Zirkone, behufs der Darstellung grösserer Quantitäten von einer Zirkonerde wendet der Verf. Kohletiegel (bereitet durch starkes Glühen von Coakspulver mit Zucker in eisernen Formen) an, welche in grössere hessische Tiegel gesetzt werden. Die Zwischenräume werden mit Kohlenpulver ausgefüllt. Die fein gepulverten und gebeutelten Zirkone werden darin mit 3 Th. trocknem kohlensaurem Natron einer sehr starken Hitze ausgesetzt und hernach die Schmelze zusammen mit dem Kohlentiegel so lange mit Wasser ausgelaugt als sich noch kieselsaures Natron auflöst. Die zurückbleibende Zirkonerdeverbindung, welche von Salzsäure nur wenig angegriffen wird, wird mit einem Gemisch von gleichen Theilen concentrirter Schwefelsäure und Wasser so weit eingedampft, bis die überflüssige Säure anfängt zu verdampfen, dann mit Wasser versetzt, filtrirt, das Filrat mit überschüssiger Natronlauge ausgefällt und der Niederschlag noch feucht in Salzsäure gelöst. Zu dieser Lösung wird so viel Wasser gesetzt, dass 100 Theile derselben 1 Th. Zirkonerde enthalten, dann krystallisirtes unterschwefligsaures Natron (4 Th. auf 1 Th. Zirkonerde) hinzugefügt und zum Kochen erhitzt. Der Niederschlag, der alle Zirkonerde als unterschwefligsaures Salz enthält, wird ausgewaschen, bis die letzte Spur Eisen entfernt ist, darauf noch feucht in erwärmter verdünnter Salzsäure gelöst und diese Lösung so lange erwärmt, bis sie ganz klar geworden ist und der Schwefel sich zu festen Klumpen zusammengeballt hat. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit enthält reine salzsaure Zirkonerde. (J. pr. Chem. 97, 321.)

---

**Ueber Asperolith, ein neues Mineral.** Von R. Hermann. Das vom Verf. untersuchte Mineral stammte aus Tagilsk. Es bildete eine nierenförmige, faustgrosse, amorphe Masse von blaugrüner Farbe. Pulver spangrün. Bruch flachmuschlig, glatt und glänzend. Von Glasglanz. An den Kanten durchscheinend. Sehr spröde und bröcklich. In Wasser geworfen knistert es durch Erweiterung der Sprünge und zerfällt in kleine Stücke. Härte 2,5. Spec. Gew. 2,306. Im Kolben erhitzt, verliert es viel Wasser und wird schwarz. Von Salzsäure wird es sehr leicht unter Abscheidung von pulverförmiger Kieselsäure und ohne das geringste Aufbrausen zersetzt. Zusammensetzung $= CuOSiO_2 + 3HO$. Das einfach kieselsaure Kupfer findet sich daher in der Natur mit 4 verschiedenen Proportionen von Wasser verbunden: 1. Dioptas $CuOSiO_2 + HO$; 2. Crysokoll $CuOSiO_2 + 2HO$; 3. Asperolith $CuOSiO_2 + 3HO$; 4. 4fach gewässertes Kieselkupfer (von Nordenskiöld zu Tagilsk gefunden) $CuOSiO_2 + 4HO$.

(J. pr. Chem. 97, 352.)

---

**Ueber den Ilmensäure-Gehalt des Columbit von Grönland.** Von R. Hermann. Der Verf., welcher trotz der ausführlichen Untersuchungen von Marignac (s. diese Zeitschr. N. F. 2, 109) die Existenz der Ilmensäure aufrecht erhält, fand in einem rundum ausgebildeten Krystall von grönländischem Columbit, neben 52,76 Proc. niobiger Säure, 25,64 Proc. Ilmensäure.

(J. pr. Chem. 97, 350.)

---

**Ueber die isomorphen Mischungen aus übermangansaurem Kali und die angebliche polymere Isomorphie.** Von C. Rammelsberg. Der Verf. hat aus der gemeinschaftlichen Auflösung von 1 Mol. überchlorsaurem Kali ($KCl\Theta_4 = 138{,}5$) und 2 Mol. übermangansaurem Kali ($KMn\Theta_4 = 158$) drei Krystallanschüsse erhalten (vergl. Wöhler, Pogg. Ann. 27, 627). Das Ansehen der Krystalle war nicht wesentlich verschieden von dem des reinen Mangansalzes. Ihre Analyse ergab: 1. $\frac{KCl\Theta_4}{KMn\Theta_4}$ 2. $\frac{KCl\Theta_4}{5\,KMn\Theta_4}$ 3. $\frac{KCl\Theta_4}{12\,KMn\Theta_4}$

Der Verf. bemerkt hierzu: „Man pflegt häufig zu sagen, in isomorphen Mischungen finde eine Vertretung der entsprechenden heterogenen Bestand-

theile statt. Dass dies nicht nothwendig der Fall sei, das beweist die Isomorphie dieser beiden Salze. Denn Chlor ist einwerthig, Mangan aber zweiwerthig, die Vertretung beider oder die Aequivalenz kann also nur in dem Verhältniss von 2 At. Cl gegen 1 At. Mn (71:55) stattfinden. Dem $KMn\Theta_4$ würde $KCl_2\Theta_4$ entsprechen, eine Mischung beider wäre „$K_2{Mn \atop Cl_2}\Big\}\Theta_8$“ [1]. Dem entsprechend schliesst sich der Verf. der Ansicht an, dass die chemische Gleichwerthigkeit der sich vertretenden Atome *nicht* die Isomorphie (polymere) bedinge. (Pogg. Ann. 128, 169)

---

**Ueber das krystallisirte Schwefelnatrium.** Von C. Rammelsberg. Der Verf. hat die Verbindung krystallographisch untersucht und durch Dr. Luthe analysiren lassen, der die Formel $Na_2S + 9$ aq. von Kircher bestätigte. (Pogg. Ann. 128, 172.)

---

**Abscheidung des Indiums aus dem Ofenrauche von Zinkröstöfen.** Von Rud. Boettger. Der Verf. erhielt 2 Centner von dem in den Schornsteinen der Zinkröstöfen von *Juliushütte* bei *Goslar* sich ansammelnden Ofenrauch. Zur Gewinnung von Indium wurde dieser Rauch zu 6—8 Pfunden in geräumigen Porzellanschalen mit viel roher Salzsäure übergossen und eine halbe Stunde lang unter Umrühren gekocht. Die Flüssigkeit wurde zweimal durch Leinwand filtrirt und mit dicken Zinkblechtafeln 6 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, dann decantirte man, sammelte das ausgeschiedene sammetschwarze Metallpulver auf einem doppelten Filter und wäscht so lange mit siedendem Wasser aus, bis das Filtrat nicht mehr auf Eisen reagirte. Man kocht hierauf das schwarze, aus Kupfer, Arsenik, Cadmium, Thallium und Indium bestehende Metallpulver mit einer concentrirten Lösung von *Oxalsäure*, verdünnt die heisse Flüssigkeit mit genügend Wasser und filtrirt. Das aus cadmium- und thalliumhaltigen oxalsaurem Indium bestehende Filtrat fällt man mit einem grossen Ueberschuss an Ammoniak. Der thonerdeähnliche, schleimige, immer noch cadmium- und thalliumhaltige Niederschlag wird einige Mal mit Ammoniak ausgekocht und dann mit heissem Wasser ausgewaschen, bis sich spectralanalytisch kein Thallium mehr darin nachweisen lässt. Sollte dieses Indiumoxydhydrat noch Spuren von Eisen enthalten, so scheidet man dieses am besten nach dem Verfahren von Cl. Winkler ab (d. Zeitschr. N. F. 1, 228). — Das Indiumoxyd wird in Salzsäure gelöst, mit schwefligsauren Natron das Eisen reducirt und die völlig erkaltete Lösung mit frisch gefälltem kohlensauren Baryt unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäure, einige Minuten lang umgerührt. Man löst in Schwefelsäure und fällt das Indium mit Ammoniak. — Die Ausbeute an Indiumoxyd aus dem Ofenrauche beträgt etwa 0,1 Proc. (Pol. Notizbl. 21, 177.)

---

**Beitrag zur nähern Kenntniss des Wasserstoffsuperoxyds.** Von Schönbein. Zunächst bemerkt der Verf., dass man wässrige Lösungen von Wasserstoffsuperoxyd in Porzellangefässen sieden kann, ohne dass das $H_2\Theta_2$ vollständig vertrieben wird. Silber- und Platingefässe bedingen Zersetzung. Das verflüchtigte $H_2\Theta_2$ konnte mit den Wasserdämpfen verdichtet werden und dann ebenso wie im zurückgebliebenen Wasser vor und nach dem Kochen und Ansäuren mit übermangansaurem Kali nachgewiesen und bestimmt werden.

Streifen von weissem Filtrirpapier sind sehr gut dazu geeignet $H_2\Theta_2$ in gut verschlossenen Gefässen fest zu halten. Solche Streifen in Wasser, welches $^1/_2$ % $H_2\Theta_2$ enthält, getaucht und bei gewöhnlicher Wärme getrocknet, zeigen noch folgende Wasserstoffsuperoxydeigenschaften: 1. Mit Bleiessig benetzt färben sie sich sofort braungelb. 2. In ein Gemisch verdünn-

---

1) Vergl. H. Kopp, Ann. Ch. Pharm. 125, 371 oder Jahresber. 1863, 4. II.

ter Ferridcyankalium- und Eisenoxydsalzlösung eingetaucht färben sie sich rasch blau. 3. Ebenso bläuten sie sich beim Eintauchen in verdünnten und mit einiger Eisenvitriollösung versetzten Jodkaliumkleister augenblicklich auf das Tiefste. 4. Auch färbten sie sich deutlichst blau beim Eintauchen in verdünnte schwefelsäurehaltige Chromsäurelösung. 5. Ebenso, wenn auch nicht augenblicklich bläueten sich die Streifen beim Eintauchen in frisch bereitete und mit Blutkörperchen versetzte Guajaktinctur. 6. Mit Indigotinctur erst gebläut und dann in verdünnte Eisenvitriollösung getaucht, wurden sie rasch entfärbt. 7. Ebenso verhielten sich die mit alkoholischer Cyaninlösung gebläueten Streifen beim Eintauchen in die oben genannte Salzlösung.

Diese Streifen halten sich in verschlossenen trockenen (Schwefelsäure enthaltenden) Flaschen länger als in nicht getrockneten. Sie können so vollständig entwässert werden, ohne das $H_2\Theta_2$ zu verlieren. In ozonhaltiger Luft wird das $H_2\Theta_2$ dieser Streifen schnell zerstört. Als bestes Prüfungsmittel auf $H_2\Theta_2$ erklärt der Verf. Jodkaliumkleisterpapier, ein Wassertropfen, der 1% $H_2\Theta_2$ enthält in einem ½ Literkolben auf 100° erhitzt, bläut das in den Kolben gehaltene Papier sogleich, auch die anderen bekannten Prüfungsmittel können in gleicher Art angewendet werden. Der Verf. bemerkt ferner, dass häufiger als man denkt bei Oxydationen $H_2\Theta_2$ entsteht, z. B. wenn amalgamirtes Zink mit Sauerstoff und kochendem Wasser geschüttelt wird oder reichlicher, wenn bleiarmes Bleiamalgam, Sauerstoff und kochende verdünnte Schwefelsäure ebenso behandelt werden.

(Akd. z. München. 1866, 265.)

---

**Ueber das Verhalten von Glaubersalzlösungen bei Temperaturerniedrigung.** Von Dr. F. Lindig. Wenn man eine Glaubersalzlösung gesättigt oder nicht gesättigt abkühlt, zieht sie sich nur bis zur Ausscheidung der ersten Krystalle oder des plötzlichen Erstarrens zusammen, von diesem Augenblicke an tritt starke Ausdehnung trotz weiter geführter Abkühlung ein. (Pogg. Ann. 128, 157.)

---

**Ueber die Zusammensetzung des Wiserins (von Fibia beim St. Gotthard und von Wallis).** Von Dr. V. Wartha. Das feingeriebene Mineral wurde durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen, die Schmelze gelöst, mit Essigsäure fast neutralisirt, der braungelbe Rückstand in kochender Salzsäure gelöst und vom beigemengten Eisenglanz abfiltrirt. Im Filtrat wurde der grösste Theil der Säure mit Ammoniak gesättigt und mit siedender, gesättigter Oxalsäurelösung die Yttererde gefällt. Die Phosphorsäure würde auf gewöhnliche Art bestimmt. Es ergab sich genau die Formel $3YO.PO_5$. Das salpetersaure Salz der so dargestellten Yttererde zeigte alle von Bunsen und Bahr für dasselbe angeführten Eigenschaften. (Pogg. Ann. 128, 166.)

---

**Neue Lösungsmittel des Goldes.** Von J. Nicklès. (Forts. von S. 250 dieses Jahrg.) Unter höherem Druck, höherer Temperatur oder bei Sonnenlicht greift das Jod das Gold an. Schmilzt man in ein Rohr Blattgold, Wasser und Jod ein, so löst sich bereits bei 50° das Gold. Nimmt man statt Wasser Aether, so verläuft die Reaction ebenso, nur langsamer. In diesem Falle kann auch die Wärme durch das Sonnenlicht ersetzt werden. — $Fe_2J_3$ bei Gegenwart von Aether ist ein gutes Lösungsmittel für Gold. Ebenso verhält sich $Fe_2Br_3$. Letzteres durch Lösen von Eisenoxyd in HBr bereitet, enthielt kein freies Brom. Es wurde zu grösserer Vorsicht noch mit etwas $FeBr_3$ versetzt. Beim Erwärmen im Wasserbade oder im Sonnenlichte löste es allmälig das Blattgold. (Compt. rend. 63, 21.)

---

**Ueber die Nebenproducte von der Darstellung des Propylens.** Von H. Basselt. Bei der Bereitung des Propylens aus Jodallyl, Queck-

silber und Salzsäure bilden sich Spuren einer chlor- und jodhaltigen Substanz (Gerhardt, Traité 4, 959). Das Gas wurde daher erst durch kaltes Wasser gewaschen, wobei sich viel Flüssigkeit abschied. Letztere wurde wiederum der Behandlung mit Quecksilber und Salzsäure unterworfen, bis keine Einwirkung mehr stattfand. Die nun nachgebliebene Substanz liess sich, in gehöriger Weise gereinigt, durch Fractionniren in 2 Theile spalten. Die eine und grössere Portion war schwerer als Wasser, besass den constanten Siedepunct 90° und entsprach der Formel $C_3H_7J$, war also offenbar *Jodwasserstoff-Propylen.* — Die andere Portion war leichter als Wasser, brannte mit russender, grüngesäumter Flamme, besass einen starken ätherischen Geruch und destillirte zwischen 40—45°. Sie enthielt Chlor und nur eine Spur Jod. Es war höchst wahrscheinlich *Chlorwasserstoff-Propylen,* denn dieses siedet bei 40°. — Behandelt man das Jodwasserstoff-Propylen mit Natriumamalgam bei Gegenwart von Essigäther, so bildet sich eine kleine, aber nachweisbare Menge einer öligen Quecksilberverbindung. Aus Jodwasserstoff-Hexylen konnte Frankland nichts dergleichen bereiten. Diese Quecksilberverbindung scheint aber von denjenigen der normalen Alkohole etwas abzuweichen. Sie hat eine entschiedene Neigung zum Krystallisiren und der durch Zusatz von Jod zu ihrer alkoholischen Lösung erhaltene krystallinische Niederschlag zersetzt sich leicht beim Abdampfen und sogar auf Zusatz von Wasser. (Chem. News, 14, 1.)

---

**Ueber die Aschenbestandtheile der Canthariden.** Von Kubly. Canthariden mit 8,18 % hygroskopischer Feuchtigkeit hinterliessen 5,79 % Asche. In 100 Thln. derselben war enthalten: CaO = 19,05; MgO = 9,67; KO = 14,97; NaO = 2,84; $PO_5$ = 35,07; $SO_3$ = 1,00; $CO_2$ = 0,26; $SiO_2$ Sand u. s. w. 14,90. — Erschöpft man Canthariden völlig durch kochendes Wasser, so bleiben 68,29 % unlöslicher Substanz zurück. Letztere verbrannt, hinterlässt, auf Canthariden berechnet, 1,62 % Asche. — Die wässrige Abkochung der Canthariden, mit dem gleichen Gewicht Weingeist versetzt, giebt einen Niederschlag, der 3,90 % vom Gewicht der Canthariden ausmacht und in dem 1,15 % Asche vorhanden ist. — Das Filtrat des Alkoholniederschlages giebt beim Verdunsten 19,63 % fester Substanz mit 2,71 % Asche. — Die oben angegebenen Aschenbestandtheile vertheilen sich wie folgt.

| | CaO | MgO | KO | NaO | $PO_5$ | $SO_3$ | $CO_2$ | $SiO_2$.. | Cl |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| In Wasser unlösl. Substanz . . . . | 0,4366 | 0,1254 | 0,0482 | — | 0,3034 | 0,0528 | 0,0304 | 0,6008 | — |
| In Wasser u. Weingeist löslich . . | 0,3113 | 0,2377 | 0,6755 | 0,1222 | 1,2376 | 0,0047 | — | 0,0277 | 0,0340 |
| In Wasser löslich, in Weingeist unlöslich . . . . | 0,3400 | 0,1917 | 0,1366 | 0,0402 | 0,5770 | — | — | — | — |

(Pharm. Zeitschr. f. Russl. 4, 473.)

---

**Ueber hydrometallurgische Quecksilbergewinnung.** Von Prof. Dr. Rud. Wagner. Gepulvertem Quecksilbererz wird das Quecksilber durch Lösungen von Kalium-, Natrium- und Baryumsulfhydrat vollständig entzogen. Die Natrium- und Baryumverbindung sind der Kaliumverbindung vorzuziehen, weil letztere in nicht unbeträchtlicher Menge von dem Gestein, welches den Zinnober enthält, absorbirt wird. Am vortheilhaftesten scheint die Anwendung einer Lösung von Baryumsulfhydrat zu sein, erhalten durch Auflösen von Schwefelbaryum in Wasser und Trennung des grössten Theils des Barythydrates durch Krystallisation. Eine solche Lösung, welche im Liter gegen 50 Grm. Baryum enthält, löst in der Kälte Zinnober fast nicht, leicht dagegen beim Erwärmen auf 40—50°. 1 Liter der Lösung löst gegen 60—65 Grm. Zinnober, welche aus der Lösung mit Salzsäure als schwarzes Schwefelquecksilber gefällt werden, während als Nebenproduct aller Baryt

als Chlorbaryum auftritt, der schwarze Niederschlag wird, wenn es sich um die Gewinnung von metallischem Quecksilber handelt, nach dem Trocknen durch Zuschläge zerlegt. - Sehr geeignet ist diese Methode für *Proben* ärmerer Quecksilbererze, bei denen bekanntlich die auf Destillation basirten Prüfungsmethoden nur ungenaue Resultate geben. Kommen die Quecksilbererze, wie die von Idria, in bitumen- und paraffinhaltigem Mergelschiefer vor, so beginnt man damit, das Bitumen durch erwärmtes Benzol oder durch Petroleumäther zu entfernen und wendet erst, nachdem durch scharfes Trocknen das Lösungsmittel vollständig entfernt worden ist, die Extraction mit Baryumsulfhydrat an. Das gefällte schwarze Schwefelquecksilber wird mit Schwefelkohlenstoff behandelt, um dasselbe von möglicher Weise beigemengtem Schwefel zu befreien.

Für die Quecksilberprobe auf nassem Wege dürfte auch die Beobachtung nicht ohne Werth sein, dass Zinnober durch Tage lang fortgesetzte Digestion mit einem Ueberschuss einer Lösung von Jod und Jodkalium sich vollständig zersetzt nach der Gleichung:

$$HgS + KJ,J = HgJ,KJ + S.$$

Die durch unterschwefligsaures Natron ermittelte Abnahme des Jodgehaltes der jodhaltigen Flüssigkeit giebt das Mass für die Menge des aufgenommenen Quecksilbers. (J. pr. Chem. 98, 23.)

---

**Ueber die färbenden Substanzen des Flussspathes.** Von G. Wyrouboff. Aus einer Reihe von Versuchen über diesen Gegenstand, deren detaillirte Beschreibung Raum und Zweck dieser Zeitschrift nicht gestattet, zieht der Verf. folgende Schlüsse:

1. Die Flussspathe sind wässrige Gebilde.
2. Die färbenden Substanzen sind verschiedene Kohlenwasserstoffe, die wahrscheinlich aus bituminösem Kalkstein stammen, der durch seine Zersetzung die zur Bildung des Flussspaths nöthigen Stoffe geliefert hat.
3. Der Geruch des Flussspaths von Welsendorf ist nicht, wie Schroetter, Schönbein, Meissner und Andere annehmen, einem Gehalt von Ozon oder Antozon, sondern einem Kohlenwasserstoff zuzuschreiben, welcher sich in den Spalten angehäuft findet und dem Mineral durch Behandlung mit Aether entzogen werden kann.
4. Die Phosphorescenz ist nur eine Folge der Zersetzung der färbenden Substanz und nicht dem Fluorcalcium selbst eigenthümlich.

(Bull. soc. chim. 4, 334. Mai 1866.)

---

**Beitrag zum Nachweise der Alkaloide.** Von Rudolph Wagner. Handelt es sich um die Prüfung einer extractreichen Flüssigkeit auf Alkaloïde, so wird diese mit Wasser verdünnt und mit 5 Cc. einer Lösung von Jod in Jodkalium (12,7 Grm. Jod im Liter) versetzt. Nachdem die Flüssigkeit sich geklärt, wird die klare Lösung von dem Absatze (dessen Bildung durch Ansäuern der Flüssigkeit mit Schwefelsäure befördert werden kann) abgegossen, der Niederschlag mit einer verdünnten Lösung von unterschwefligsaurem Natron aufgenommen und die Flüssigkeit filtrirt. Aus dem Filtrat wird von Neuem durch überschüssige Jodlösung ein Niederschlag bewirkt, der durch Decantiren oder Abfiltriren von der Flüssigkeit getrennt und mit einem Ueberschusse von wässriger schwefliger Säure aufgenommen wird. Die Flüssigkeit wird durch vorsichtiges Abdampfen von der Jodwasserstoffsäure und schwefligen Säure befreit und zugleich eingeengt. Sie enthält die Base als Sulfat und zwar frei von andern organischen Stoffen, welche die Reinheit und Schärfe der Reaction beeinträchtigen könnten.

(J. pr. Chem. 97, 510.)

---

# Theoretische und empirische Beiträge zur Constitution der Glycole und der ihnen entsprechenden Säuren.

Von Leander Dossios aus Athen.

(Zürich, bei Zürcher u. Furrer, 1866.)

Der Verf. giebt zunächst eine ausführliche Darlegung seiner Ansichten über den betreffenden Gegenstand. Wir müssen für diesen ersten sehr ausführlichen Theil auf die Abhandlung selbst verweisen. Hierauf untersucht er die Unterschiede, die sich bei der Oxydation der beiden Milchsäuren ergeben und giebt dadurch eine schöne Bestätigung der von Wislicenus (Ann. Ch. Pharm. 128, 1) begründeten Formeln.

$$\left\{\begin{array}{l} CH_2(OH) \\ CH_2 \\ CO\,(OH) \end{array}\right. \quad \text{und} \quad \left\{\begin{array}{l} CH_3 \text{ }^{1)} \\ CH_2(OH) \\ CO\,(OH) \end{array}\right.$$

Fleisch-, Aethylen- oder Paramilchsäure — Gährungs- oder Aethylidenmilchsäure

Die eine giebt:

$$\left\{\begin{array}{l} CH_2(OH) \\ CH_2 \\ CO\,(OH) \end{array}\right. + O_2 = \begin{array}{l} CO(OH) \\ CH_2 \\ CO(OH) \end{array} + H_2O$$

Paramilchsäure — Malonsäure

die zweite:

$$\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ CH(OH) \\ CO(OH) \end{array}\right. + O = \begin{array}{l} CH_3 \\ CO(OH) \end{array} + CHO(OH)$$

Milchsäure — Essigsäure — Ameisensäure

Der Verf. versuchte zunächst die Paramilchsäure nach Strecker's Vorschrift aus Schweinegalle darzustellen, 20 Maas Schweinegalle gaben aber nur 8—9 Grm. Säure. Bessere Ausbeute wurde aus 50 Pfund

1) Giebt man der *Brompropionsäure* die Formel $\left\{\begin{array}{l} CH_2Br \\ CH_2 \\ CO.HO \end{array}\right.$, so sollte man bei der Zersetzung derselben mit Silberoxyd die Bildung der *Paramilchsäure* erwarten. Friedel und Machuca (Ann. Ch. Pharm. 120, 286) erhielten nun bei dieser Reaction eine Säure, deren *Zink*salz mit dem der gewöhnlichen Milchsäure genau übereinstimmte. Aber das aus der Säure bereitete *Calcium*salz zeigte den Wassergehalt des *paramilchsauren Calciums*. Wahrscheinlich entstehen also bei genannter Reaction, ähnlich wie bei den Versuchen von Wislicenus, *beide Milchsäuren* nebeneinander. Bekanntlich ist milchsaures Zink weniger löslich als paramilchsaures, aber umgekehrt milchsaures Calcium leichter löslich als paramilchsaures Calcium — Auch Würtz spricht sich nicht ganz entschieden über die Natur seiner durch Oxydation des Propylenglycols erhaltenen *Milchsäure* aus. B.

Rindfleisch erhalten, nämlich 35 Grm. Paramilchsäure. Das durch Umkrystallisiren gereinigte Calciumsalz dieser Säure wurde mit einer unzureichenden Menge Oxalsäure zersetzt, so dass im Filtrat keine Oxalsäure nachzuweisen war. Sehr leicht lässt sich die Oxydation der Paramilchsäure durch Kaliumbichromat ausführen, indem man ihre verdünnte Lösung nach und nach mit so viel chromsauren Salz versetzt, dass der freiwerdende Sauerstoff ein Molecül auf ein Molecül der Säure beträgt. Die Einwirkung ging bei äusserer Abkühlung des Kölbchens durch Wasser langsam und ohne merkliche Gasentwicklung vor sich, wobei sich die Flüssigkeit nach und nach grünlich-grau färbte, ohne dass selbst bei längerem Stehen eine Chromoxydabscheidung stattgefunden hätte. Die Oxydation hörte schon auf, ehe noch die ganze Menge des Oxydationsmittels gelöst und umgewandelt worden war, was, wie man voraussehen konnte, von dem Mangel an freier Säure herrührt. Um die Oxydation weiter zu treiben, wurden kleine Mengen Salpetersäure zugesetzt, bis das Kaliumdichromat ganz in Auflösung übergegangen war, auch diese weitere Oxydation fand ziemlich ruhig und ohne bedeutende Gasentwicklung statt. Aus der so erhaltenen braunen Lösung wurde nach dem Verfahren von Dessaignes die Malonsäure gewonnen. Die Lösung wurde mit überschüssiger Kalkmilch gefällt, vom Kalk- und Chromoxyd durch wiederholtes Auskochen und Abfiltriren getrennt. Das Filtrat mit Bleiacetat gefällt und vom gleichzeitig gefällten Bleichromat das organische Bleisalz durch verdünnte Salpetersäure ausgezogen und aus dieser Lösung das organische Bleisalz durch annäherende Sättigung mit Ammoniak in weissen, beim Stehen krystallinisch werdenden Flocken gefällt (vergl. Finkelstein, diese Zeitschrift. N. F. 1, 344). Nach Zersetzung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff erhielt man eine krystallinische Säure, die noch durch Chromoxyd verunreinigt war. Um das mühsame Ausziehen des Kalkniederschlages zu vermeiden, wurde die durch Oxydation erhaltene Flüssigkeit mit überschüssigem Ammoniak versetzt und dies letztere verdampft, dann vom abgeschiedenen Chromoxyd abfiltrirt und mit Bleiacetat gefällt, hierauf der Niederschlag ausgewaschen und mit Essigsäure ausgezogen. Chromsaures und etwas oxalsaures Blei blieben zurück und aus dem Filtrat schied sich Bleimalonat ab. Die fast ganz eingedampfte Flüssigkeit wurde später mit Wasser verdünnt und durch Neutralisiren mit Ammoniak das Bleisalz vollständig abgeschieden. Durch Schwefelwasserstoff erhielt man aus dem Salz die Malonsäure immer noch mit Chromoxyd verunreinigt. Zur Reinigung wurde sie mit Ammoniak neutralisirt und mit Schwefelammonium versetzt und so ein grosser Theil des Chromoxyds abgeschieden, dann wurde das abfiltrirte Ammoniaksalz wieder mit Bleiacetat gefällt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt und diese Behandlungsweise wiederholt und endlich die fast farblose Säure durch Umkrystallisiren aus Alkohol gänzlich gereinigt. Man kann auch das Calciumparalactat mit Salpetersäure in Malonsäure überführen. Das Salz wurde zu diesem Zweck in Wasser gelöst und mit verdünnter

Salpetersäure so lange erhitzt, als noch stark rothe Dämpfe auftreten, dann wurde mit Ammoniak neutralisirt und das gallertartige niederfallende Kalksalz erst mit kaltem Wasser gewaschen und dann mit kochendem Wasser von etwas oxalsaurem Kalk getrennt, darauf die Lösung mit Bleiacetat versetzt und der Niederschlag des malonsauren Bleis mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die so auf verschiedene Weise erhaltene Malonsäure zeigte alle Eigenschaften der von Finkelstein besonders untersuchten Säure, ebenso ihre Salze. Ihre Zusammensetzung wurde ferner durch eine Silberbestimmung des Silbersalzes und 2 vollständige Analysen des Bleisalzes festgestellt. Aber auch durch schmelzendes Kalihydrat kann die Paramilchsäure in Malonsäure übergeführt werden, wenn man ihr Natronsalz mit Kalihydrat erhitzt, so lange noch Gasentwicklung stattfindet. Um die Säure zu erhalten, sättigt man mit Salzsäure und zieht die Malonsäure mit Alkohol aus, bildet dann ihr Bleisalz, reinigt dies durch Lösen in Essigsäure und lässt es auskrystallisiren und zersetzt es mit Schwefelwasserstoff. Mit dem Bleisalz dieser Säure wurde eine Bleibestimmung ausgeführt.

Die gewöhnliche Gährungsmilchsäure, genau wie oben für die Fleischmilchsäure angegeben ist, mit Kaliumbichromat behandelt und die Flüssigkeit mit Ammoniak gekocht, schied nur wenig Chromoxyd ab und die Flüssigkeit blieb tief grün gefärbt[1]. Mit Bleiacetat entstand kein Niederschlag. Das Nichtauftreten von Bleichromat ist bei dem Vorhandensein der leicht oxydirbaren Ameisensäure erklärlich. Es zeigte sich, dass nur flüchtige Oxydationsproducte entstanden waren, die sich in grösserer Menge gewinnen liessen, wenn man nach und nach in ein kochendes Gemisch von Schwefelsäure und Kaliumbichromat Milchsäure fliessen liess. Das Destillat roch nach Essigsäure und Ameisensäure und zuweilen nach Aldehyd. Dies saure Destillat wurde mit kohlensaurem Zink neutralisirt, erst schied sich milchsaures Zink ab, dann konnte in der Lauge Essigsäure und Ameisensäure nachgewiesen werden. Da Aldehyd in der Mutterlauge nicht mehr sein konnte, begnügte man sich, die Ameisensäure durch Reduction des salpetersauren Silbers unter Gasentwicklung und Bildung von Quecksilberchlorür aus Quecksilberchlorid nachzuweisen. Die Mutterlauge des mit salpetersaurem Silber versetzten Destillats mit kochendem Wasser vom Silber ausgezogen, gab platte Nadeln, die nochmals umkrystallisirt, durch eine Verbrennung als essigsaures Silber erkannt wurden.

1) Auch mit gewöhnlicher Milchsäure versetzte Kupfersulfatlösung wird durch überschüssiges Alkali nicht gefällt, die Flüssigkeit färbt sich tief blau. Dagegen wird bei Gegenwart von Paramilchsäure das Kupferoxyd fast vollständig gefällt.

# Ueber die trocknenden Oele.

Von G. J. Mulder.

(Arch. néerland. 1, 141.)

Gefärbtes *Leinöl* enthielt 76,8—76,9 C und 11,1—11,2 H. Durch Thierkohle entfärbt, wurden darin C=77,0—76,8 und H= 11,2 gefunden. *Mohnöl* enthielt 76,5—76,6 C und 11,2 H; *Wallnussöl* = 76,1—76,0 C und 11,3—11,2 H; *Hanföl* = 76,0 C und 11,3 H.

*Alle* trocknenden Oele enthalten *Leinölsäure* neben etwas *Oelsäure*, ausserdem enthält *Leinöl: Palmitin-* und *Myristinsäure; Mohnöl:* Myristin- und *Laurinsäure; Wallnussöl:* Myristin- und noch mehr Laurinsäure. Beim Verseifen der Oele wurde erhalten von *Leinöl* 95,0—95,4 Proc. Fettsäuren; vom *Mohnöl* 94—94,5 Proc.; vom *Wallnussöl* (frisches) 94,3; dasselbe, käufliches 90,4—90,9; dasselbe, sehr alt 87,7; von *Hanföl* 93,1; von altem *Olivenöl* 93,8.

*Leinöl* wurde mit Kali verseift und die klare Lösung mit Bleizucker gefällt, der Niederschlag in Wasser zerrieben und dann mit Aether ausgezogen. Der unlösliche Theil wurde mit Salzsäure zerlegt und die abgeschiedenen Säuren aus Alkohol umkrystallisirt. Hierbei schied sich zuerst *Palmitinsäure* aus, dann fast eben so viel *Myristinsäure,* in der Mutterlauge blieb noch eine grosse Menge Fettsäure zurück, die als *Leinölsäure* erkannt wurde. Dieselbe war dabei in ein rothes Oxydationsproduct übergegangen (rothe *Leinoxylsäure*), welche der Palmitin- und Myristinsäure zum Theil sehr hartnäckig anhing. Annähernde quantitative Bestimmungen ergaben, dass Leinöl etwa 10 Proc. Palmitin- und Myristinsäure enthält. — Behandelt man völlig eingetrocknetes Leinöl mit Aether, so löst sich, neben den festen Fettsäuren, etwas einer ölsäureähnlichen Säure auf. Dieselbe wird erhalten, wenn man die durch Verseifen des Leinöls bereiteten Bleisalze mit Aether behandelt, die ätherische Lösung verdunstet, den Rückstand mit Aether auszieht, die Lösung wieder verdunstet und dieses Verfahren mehrfach wiederholt, wodurch alle Leinölsäure als ein unlösliches Oxydationsproduct abgeschieden wird. Aus dem löslichen Bleisalz wird dann eine Säure gewonnen, die sich der Oelsäure sehr ähnlich verhält, mit salpetriger Säure aber nur buttrig und nicht fest wurde. Wahrscheinlich war es oxydirte *Oelsäure,* sie konnte nicht ganz von Leinölsäure befreit werden. Das Leinöl enthielt etwa 10 Proc. von dieser Oelsäure. — Der Niederschlag, den Bleiessig im Leinöl bewirkt, ist das Product einer theilweisen Verseifung.

*Leinölsäure* $C_{16}H_{28}O_2$. Die Säure wurde nach dem Verfahren von Schüler (Ann. Ch. Pharm. 101, 252) bereitet und die erhaltenen gewaschenen, gepressten Salze bei 100° im Wasserstoffstrome getrocknet. Dann wurde mit Aether ausgezogen und die ätherische Lösung ebenso verdunstet. Oder man verseifte mit Kali, zerlegte die

Seife mit Schwefelsäure und brachte die alkoholische Lösung der Fettsäuren in ein Kältegemisch. Die dadurch von den festen Säuren befreite Lösung wurde durch Metallsalze gefällt. Die Analyse der unter verschiedenen Umständen dargestellten Kalksalze ergab stets weniger Kalk, als die Schüler'sche Formel verlangt. Die Analysen entsprachen sehr genau der Formel $3(C_{16}H_{27}CaO_2) + C_{16}H_{28}O_2$. — Die Fällungen mit *Zinkvitriol* ergaben ein sehr saures Salz. Durch *Bleiessig* wurde ein Salz $4(C_{16}H_{27}PbO_2) + Pb_2O$ erhalten. Wurde es aber mit Aether behandelt, so enthielt es nur 29,6—29,9 Proc. $Pb_2O$. Durch Fällen mit Bleizucker wurde das neutrale Salz erhalten. — Mehrere Kupfersalze entsprechen der Formel $C_{16}H_{27}CuO_2$. Der Verf. hält daher Schüler's Formel für richtig.

Die Leinölsäure röthet sich an der Luft. Nur die Alkalisalze derselben sind in Wasser löslich. Siedender Alkohol löst das Kalk- und Barytsalz. In Aether lösen sich das Kalk-, Zink-, Kupfer- und Bleisalz. — Eine ätherische Lösung des Bleisalzes auf Glastafeln gestrichen, hinterlässt eine weisse Haut, deren Zusammensetzung der Formel $C_{16}H_{25}PbO_5$ entspricht. Der Verf. nennt dieses Oxydationsproduct *leinoxylsaures Blei*. Aus dem in Alkohol vertheilten Bleisalz wird durch Schwefelwasserstoff die freie Säure abgeschieden. Letztere ist weiss, terpentinartig, klebend und wird beim Erhitzen blutroth. Die Salze krystallisiren nicht. Die alkoholische Lösung der Säure geht durch Aetzkali oder Aetznatron, nicht durch Ammoniak oder kohlensaure Alkalien, in die rothe Modification über. Auch das Blei- und Kalksalz röthen sich beim Erhitzen und schmelzen. Setzt man die freie Leinölsäure der Wirkung der Luft aus, so geht sie auch in *Leinoxylsäure* $C_{16}H_{26}O_5 + H_2O$ über. Letztere wird erst nach monatlangem Stehen an der Luft ganz fest und trocken und ist dann in eine neutrale, in Aether unlösliche Substanz verwandelt, das *Leinoxyn* $C_{32}H_{54}O_{11}$. Durch Befeuchten mit Aether geht diese Umwandlung schneller vor sich.

Die *rothe Leinoxylsäure* wird erhalten, wenn man das leinoxylsaure Blei mit heisser, verdünnter Salzsäure zerlegt, wobei die weisse Säure sich immer mehr röthet. Nach dem Lösen in Alkohol und Verdunsten erhält man eine weisse, rothbraune, leicht schmelzbare, harzige Säure, die sich in Alkohol und Aether mit rother Farbe und saurer Reaction löst. Die Zusammensetzung entsprach der Formel $C_{32}H_{50}O_9 = 2C_{16}H_{26}O_5 - H_2O$. Das Natronsalz hatte die Formel $C_{16}H_{25}NaO_5$. — Dieselbe Säure entsteht, wenn man Leinoxyn auf 100° erhitzt. Erhitzt man leinölsaures Blei auf 100°, so wird nur ein Theil der Säure oxydirt, man erhält ein Salz $C_{16}H_{27}PbO_2 + C_{16}H_{25}PbO_5$. — In dünnen Schichten der Sonne ausgesetzt, geht die rothe Leinoxylsäure wieder in die weisse Säure über.

Erhitzt man Leinölsäure mit Kali, so bildet sich weder Essigsäure noch Wasserstoff, sondern Kohlenwasserstoffe, neben einer sehr kleinen Menge einer festen Fettsäure.

Im *Mohnöl* wurde *Myristin-* und *Laurinsäure* gefunden. In einer

andern Sorte ausserdem eine kleine Menge Palmitinsäure, aber nirgends Stearinsäure. — Im *Wallnussöl* wurde nur *Myristin-* und *Laurinsäure* beobachtet. Mohnöl enthält etwa 14 Proc. Myristin, 6 Proc. Laurin und 8 Proc. Elain, Wallnussöl: 10 Proc. Myristin; 20 Proc. Laurin und 6 Proc. Elain.

Unterwirft man *Leinöl* einer sehr langsam geleiteten trocknen Destillation, so bleibt ein dunkler, zäher Rückstand $C_{32}H_{54}O_3$, der als das *Anhydrid der Leinölsäure* betrachtet werden kann. Er entspricht dem schwammigen Rückstand der Destillation von Ricinusöl. Ammoniak ist ohne Wirkung darauf. Erhitzt man den Körper mit Kali, so löst er sich zuletzt und Salzsäure fällt dann eine zähe Säure, deren Bleisalz der Formel $C_{32}H_{53}PbO_3$ entsprach. Lässt man den Körper einen Monat lang mit rauchender Salpetersäure in Berührung, so entsteht zuletzt eine blasige, rothe, in Wasser unlösliche Säure $C_{16}H_{24}O_5$. — Die flüchtigen Destillationsproducte des Leinöls sind: *Acrolein, Acryl-, Sebacyl-, Palmitin-* und *Myristinsäure.* Erhitzt man das Leinöl zum lebhaften Kochen, so bilden sich dieselben flüchtigen Producte, der Rückstand ist aber sehr gering, weil das zunächst gebildete Leinölsäure-Anhydrid fast gänzlich in Kohlenwasserstoffe, feste und flüssige Körper zersetzt wird. — *Mohnöl* und *Wallnussöl* verhalten sich bei der trocknen Destillation ganz analog dem Leinöl.

Setzt man Leinöl in dünnen Schichten der Luft aus, so bildet sich wesentlich *Leinoxyn,* daneben Kohlensäure, Ameisen-, Essig- und etwas Acrylsäure. Das Glycerin liefert dabei noch Glycerinsäure. — Mohn- und Wallnussöl trocknen langsamer ein. Das Eintrocknen wird durch Erwärmen oder Sonnenlicht beschleunigt. Ebenso durch Metalloxyde, namentlich Bleioxyd. — Seine grosse practische Verwendbarkeit erhält das Leinöl durch das Aufkochen namentlich mit Bleioxyd, wobei die festen Fettsäuren entfernt werden, und sich das Leinölsäure-Anhydrid bildet. Um daher ein rasch trocknendes Oel (Siccatif) zu bereiten, empfiehlt der Verf. Leinöl, bei Luftzutritt, zwei Stunden lang mit 3 Proc. Mennige gelinde sieden zu lassen. Man lässt absetzen, filtrirt wenn nöthig und giesst das Oel in flache Bleikasten, die man mit Glas bedeckt und im Sommer dem Sonnenlichte aussetzt.

---

## Ueber die Essigsäure.

Von Dr. Rud. Brandes.

(Untersuchungen über einbasische Kohlenstoffsäuren. I.)

(Jenaische Zeitschr. 3, 25.)

Die Einwirkung des Natriums auf *Aethyl*essigäther hat Prof. Geuther in dieser Zeitschrift, N. F. 2, 5, vor einiger Zeit ausführlicher mitgetheilt. Auf seine Veranlassung hat der Verf. die gleiche

Untersuchung für *Methyl*essigäther ausgeführt. Es bot diese Untersuchung besondere Wichtigkeit dar, weil durch sie entschieden werden konnte, ob das Aethyl in der Aethyldiacetsäure (Aethylendimethylencarbonsäure) aus dem Aethyl des Essigäthers stamme, oder ob es vielleicht durch eine Reduction aus der Essigsäure hervorgegangen sei. Des Verf.'s Versuche zeigen, dass das Erstere der Fall ist.

Von 260 Grm. aus einer chemischen Fabrik bezogenen Essigsäure-Methyläthers konnten nur 82 Grm. als zur Untersuchung tauglich abgeschieden werden. Es musste daher auf die gewöhnliche Art der Aether dargestellt werden.

Das bis 57° übergehende Destillat, von welchem man wohl annehmen konnte, dass es fast reiner Essigsäure-Methyläther ist, wurde zunächst zur weiteren Reinigung mit Natrium in einem langsamen Wasserstoffstrome behandelt. Es schied sich zunächst unter Wasserstoffentwicklung essigsaures Natrium ab. Nach einiger Zeit blieb das Natrium blank und die Wasserstoffentwicklung trat lebhafter ein. Da jetzt der Aether völlig rein sein musste, so wurde abdestillirt und das Destillat zur Untersuchung verwandt. Es wurde ihm in dem Apparate wie vorher nach und nach bis 12 Proc. seines Gewichtes Natrium zugefügt. Anfangs war die Einwirkung längere Zeit sehr lebhaft, später, als die Flüssigkeit sich mehr verdickt und zugleich eine gelbe bis hellbraune Farbe angenommen hatte, musste sie durch schwaches Erwärmen unterstützt werden. Gegen Ende schied sich ein durch eingeschlossene Flüssigkeit gelblich gefärbtes Salz aus. Nachdem das Natrium vollständig gelöst war, wurde die Retorte erkalten und einige Zeit ruhig stehen gelassen; die hellgelbe Salzmasse hatte sich in grosser Menge abgesetzt, und darüber stand eine bräunliche Flüssigkeit, welche abgegossen und mit Natrium von Neuem behandelt werden konnte. Der Rückstand in der Retorte wurde erwärmt, bis er flüssig geworden, dann in einige grosse Kochflaschen ausgegossen und mit wasserfreiem Aether gewaschen; bei einer späteren Darstellung wurde die Masse gleich in der Retorte mit Aether übergossen, sie quoll damit auf und konnte so daraus entfernt werden. Sie wurde auf ein vorher getrocknetes Filter gebracht, durch mehrmaliges Nachgiessen von wasserfreiem Aether ausgewaschen und entfärbt, dann zwischen Fliesspapier möglichst ausgepresst und zuletzt über Schwefelsäure vollständig getrocknet. Sie bestand aus methyldiacetsaurem (methylendimethylencarbonsaurem) Natron:

$$(\text{Є}_2H_3\text{Θ}.\text{Є}H_3\text{Θ})_2 + 2Na = \text{Є}_5H_7Na\text{Θ}_3 + \text{Є}H_3Na\text{Θ} + 2H.$$

Das oben erhaltene Filtrat, der braun gefärbte Aether, musste das bei der Zersetzung gebildete Natriummethylat und etwas von dem Natronsalz der neuen Säure enthalten. Um diese zu trennen, so dass einestheils Methylalkohol wiedergewonnen, anderntheils die Säure verwerthet werden konnte, wurde der Aether abdestillirt, der braune krystallinische Rückstand in Wasser gelöst, welches das Methyläthernatron in Methylalkohol und Natronlauge zersetzte, die Flüssigkeit schwach angesäuert und, da sie dadurch getrübt wurde, filtrirt. Auf dem Fil-

ter blieb der ausgeschiedene Farbstoff als braune, eigenthümlich riechende, harzartige Masse zurück. Das Filtrat wurde wieder neutralisirt und mit einer Lösung von essigsaurem Kupferoxyd versetzt, wodurch ein graublauer Niederschlag, das unreine Kupfersalz der angeführten Säure, entstand. Nach dem Abfiltriren desselben wurde der Methylalkohol aus dem Wasserbade abdestillirt.

Das Natronsalz der Säure lässt sich durch genügendes Waschen mit Aether, worin es schwer löslich ist, ziemlich leicht von dem Farbstoffe befreien und so ganz weiss erhalten. In Wasser löst es sich leicht mit alkalischer Reaction. In Aether ist es, wie schon angegeben, schwer löslich, leichter jedoch in Aether, dem etwas Alkohol zugesetzt ist. An der Luft zersetzt es sich allmälig durch den Wassergehalt derselben bei gewöhnlicher Temperatur, schnell dagegen, wenn es in wässriger Lösung gekocht wird, unter Bildung von *Kohlensäure*, *Aceton* und *Methylalkohol*.

$$2(C_5H_7NaO_3) + 3H_2O = 2C_3H_6O + 2CH_4O + CO_3Na_2 + CO_2.$$

*Methyldiacetsäure* (Methylendimethylencarbonsäure) $C_5H_8O_3 = CO.CH(CH_3)(CO.CH_3).OH$. Um sie darzustellen wird in einem Cylinder mit eingeschliffenem Stöpsel das Natronsalz in kaltem Wasser gelöst und die Säure durch Essigsäure ausgeschieden. (10 Grm. des Salzes erfordern ungefähr 4,5 Grm. Essigsäure.) Die Flüssigkeit wird sodann mit Aether geschüttelt, welcher die Säure aufnimmt, der Aether abgehoben und nach mehrmaliger Wiederholung dieser Behandlung aus dem Wasserbade abdestillirt. Als Rückstand bleibt eine etwas gelb gefärbte Flüssigkeit, welche zur weiteren Reinigung fractionirt wird. Bis 135° geht wenig einer Flüssigkeit, die zumeist aus Essigsäure besteht, über, die Hauptmenge aber zwischen 162—168°. Im Destillirapparate blieb eine braungefärbte Verbindung zurück, aus welcher sich nach einiger Zeit nadelförmige Krystalle abschieden. Beim nochmaligen Rectificiren des zwischen 162—168° aufgefangenen farblosen Destillates wurde zugleich der Siedepunct der Säure bestimmt und der von 165—167° übergegangene Theil zur Elementaranalyse benutzt.

Eine andere Art, die Säure zu erhalten, ist folgende: In einer wagerecht in einem Luftbade liegenden Glasröhre, deren eines Ende in eine nach abwärts gerichtete Spitze ausgezogen ist, wird das Natronsalz, während ein Strom von trockener Kohlensäure darüber geht, allmälig erwärmt, zuletzt bis auf 170°. Es destillirte davon eine farblose Flüssigkeit ab, welche ungefähr 28—30 Proc. der angewandten Salzmenge betrug. In der Röhre bleibt ein braungefärbter Rückstand, auf den der Verf. später zurückkommt.

Durch Fractioniren des Destillates wurde die Säure rein erhalten. Zuerst ging eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit über, welche dem Geruche wie dem Siedepuncte nach grösstentheils Essigsäure-Methyläther war; von 130° an verdichteten sich, während das Thermometer rasch bis auf 162° stieg, nur einige ölige, langgezogene Tropfen; in derselben Form destillirte dann die Hauptmenge von 162—168° über. Auch hier blieb beim Rectificiren der Säure etwas

höher siedender, brauner, harzartiger Rückstand, in dem sich nach dem Erkalten Krystalle gebildet hatten, wie bei der vorigen Darstellung.

Während Geuther fand, dass beim Erwärmen des äthyldiessigsauren Natrons im Kohlensäurestrom die übergeleitete Kohlensäure ohne Einfluss auf das Salz war, indem Rückstand und Destillat zusammen wieder das Gewicht des angewandten Salzes gaben, scheint in diesem Falle immer etwas Kohlensäure aufgenommen zu werden.

Diese Säure ist eine farblose Flüssigkeit mit dumpfem, obstartigem, verdünnt ganz angenehmem Geruche, deren spec. Gew. 1,037 bei + 9° beträgt. Ihr Siedepunct liegt bei 169—170° (corr.). Eine ganz bezeichnende Reaction giebt sie mit Eisenchloridlösung: eine schöne *dunkelkirschrothe*, selbst bei starker Verdünnung noch *rosenrothe* Färbung, die allmälig dunkler wird. Blaues Lackmuspapier wird von der Säure in reinem Zustande kaum verändert, erst auf Zusatz von Wasser wird es schwach geröthet. Für sich scheint die Säure durch Wasser nicht zersetzt zu werden, denn beim Destilliren geht sie leicht mit den Wasserdämpfen über und erscheint im Destillat wieder in öligen Tropfen, welche durch starkes Schütteln zum Theil in dem Wasser gelöst werden. Wenn man dagegen die Säure bei Gegenwart von Wasser mit starken Säuren oder Basen erwärmt, so findet dieselbe Zersetzung statt, welche das Natronsalz durch Kochen mit Wasser erleidet. Diese Zersetzung wurde nachgewiesen durch Erwärmen der Säure mit wenig Wasser und etwas concentrirter Chlorwasserstoffsäure. Es begann sogleich eine Gasentwicklung und zwar von Kohlensäure, die durch Trübung von Kalkwasser erkannt wurde; zugleich destillirte eine leicht flüchtige, farblose Flüssigkeit über vom Geruch eines Gemisches von Aceton und Methylalkohol; dieselbe reducirte beim Erwärmen eine ammoniakalische Silberlösung.

*Methyldiessigsaures Kupfer* $\text{Є}_5H_7\text{Θ}_3Cu + H_2\text{Θ}$. Zu reiner, in einem Stöpselcylinder befindlichen Säure wurde so lange Barytwasser filtrirt, bis sie sich vollständig gelöst hatte und neutrale Reaction eingetreten war. Auf Zusatz einer neutralen Lösung von essigsaurem Kupferoxyd schieden sich nach einiger Zeit Krystalle des Kupfersalzes aus. Nachdem diese abfiltrirt waren und in der Lösung auch nach längerem Stehen sich keine Krystalle mehr gebildet hatten, bewirkte ein Alkoholzusatz die Abscheidung von noch mehr dieser Krystalle. Beide Mengen derselben wurden nach dem Abfiltriren und vorsichtigem Abwaschen auf Fliesspapier an der Luft getrocknet.

Die Farbe dieses wasserhaltigen Kupfersalzes ist blassgrün, in Wasser ist es schwer löslich, in Alkohol unlöslich. Trocken im Röhrchen erhitzt, schmilzt es zuerst, bald aber zersetzt es sich unter Schwärzung und Sublimation von farblosen wolligen, nadelförmigen Krystallen. Kocht man es mit Wasser, so wird es allmälig dunkler, zuletzt schwarz, während sich die Säure abscheidet, welche sich deutlich durch den Geruch zu erkennen giebt.

*Methyldiacetsaures Aethyl* $\text{Є}_5H_7(\text{Є}_2H_5)\text{Θ}_3$ wird erhalten durch Einwirkung von Jodäthyl auf methyldiessigsaures Natrium in der Hitze.

Zu diesem Zwecke wurde das über Schwefelsäure getrocknete Natronsalz mit etwas mehr als gleichem Mischungsgewichte Jodäthyl (10 Grm. Salz und 13 Grm. Jodäthyl) in einer zugeschmolzenen Glasröhre 2—3 Tage lang im Oelbade erhitzt bei allmälig, zuletzt auf ungefähr 170° gesteigerter Temperatur. Bis gegen 120° war keine Veränderung des Inhalts bemerkbar, über dieser Temperatur fing das Salz nach und nach an, zusammen zu sintern, während die Flüssigkeit sich vermehrte. — Es ist gerathen, vor Beendigung der Einwirkung ein- oder zweimal das offenbar infolge von geringer Feuchtigkeit entstehende Kohlensäuregas durch Oeffnen des Rohres in der Flamme entweichen zu lassen. — Der Röhreninhalt wurde darauf mit Wasser geschüttelt; das feste Salz, Jodnatrium, löste sich darin, während sich eine etwas bräunlich gefärbte ölige Flüssigkeit abschied. Nachdem dieselbe durch Abheben von der Salzlösung getrennt worden war, wurde sie über Chlorcalcium entwässert und durch fractionirte Destillation gereinigt. Bis 100° ging das überschüssige Jodäthyl und etwas Essigsäure-Aethyläther über, dann stieg das Thermometer rasch, bis zwischen 160° und 190° die Hauptmenge überdestillirte. — Aus dem im Destillirapparate gebliebenen, braungefärbten geringen Rückstande wurde durch Destilliren mit Wasser noch etwas von der Verbindung gewonnen.

Der *Aether* ist in reinem Zustande eine farblose Flüssigkeit, welche bei 189,7° (corr.) siedet und ein spec. Gew. von 0,995 bei + 14° C. besitzt. In Wasser ist er wenig löslich. Mit Eisenchloridlösung giebt er sogleich eine prachtvoll *violettrothe Färbung,* welche der des Nitroprussidnatriums mit Schwefelalkalien am genauesten zu vergleichen ist.

Diese Verbindung ist nur isomer, nicht identisch mit dem von Geuther dargestellten Aethyldiacetsäure-Methyläther, und unterscheidet sich von diesem durch ein etwas geringeres specifisches Gewicht, durch einen etwas höheren Siedepunct, sowie hauptsächlich durch das Verhalten gegen Eisenchlorid.

*Methyldiessigsaures Methyl* $\mathrm{C_5H_7(CH_3)O_3}$ ist ebenfalls eine farblose Flüssigkeit, welche verdünnt einen krausemünzähnlichen Geruch hat. Er siedet bei 177,4° (corr.) und besitzt ein spec. Gew. von 1,020 bei + 9° C. Auch diese Verbindung giebt mit Eisenchlorid sogleich eine *violettrothe* Färbung wie die vorige. Beide Aetherarten dieser Säure unterscheiden sich dadurch von den gleichen Aetherarten der Aethyldiacetsäure, welche sich mit Eisenchloridlösung „blau wie Kupferoxyd-Ammoniak" färben.

*Ammoniak* und *methyldiessigsaures Aethyl.* Als dieser Aether in einem Glascylinder mit eingeschliffenem Stöpsel mit seinem vierfachen Volum concentrirten Ammoniaks zusammengebracht und unter häufigem Umschütteln damit in Berührung gelassen wurde, waren nach ungefähr 14 Tagen zwei Drittheile des Aethers in Lösung gegangen, indem zugleich das übrig gebliebene eine Drittheil als eine schwere, ölartige Verbindung I zurückgeblieben war. Nachdem die wässrige

Lösung II davon abgehoben war, wurde das Oel (I) über Schwefelsäure getrocknet und analysirt. Es kommt der Verbindung die Formel: $C_7H_{13}NO_2$ zu.

Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löst sie sich leicht und bleibt nach dem Verdunsten derselben unverändert zurück. Lässt man sie längere Zeit an der Luft stehen, so verdickt sie sich allmälig und wird zuletzt zähe wir Harz. Sie wird bei — 6⁰ noch nicht fest.

Um die in der wässrigen Lösung II befindliche Verbindung zu erhalten, wurde die Flüssigkeit über Schwefelsäure gestellt. Nachdem alles Wasser und das überschüssige Ammoniak verdunstet war, blieb eine krystallisirte Masse zurück, welche durch wenige Tropfen einer gelben dickflüssigen Verbindung gefärbt war. Zur Entfernung dieser Beimischung, die sich nicht gut abgiessen liess, wurde der ganze Rückstand auf Fliesspapier gebracht und gepresst oder besser in möglichst wenig Wasser gelöst und abermals über Schwefelsäure gestellt. Als dann nach einiger Zeit der grösste Theil in Form von seideglänzenden, concentrisch gruppirten Nadeln auskrystallisirt war, wurde der Rest der Lösung (ein Gemisch der krystallisirbaren Verbindung und der öligen Tropfen) abgegossen und die Krystalle, auf Fliesspapier und über Schwefelsäure getrocknet, fast ganz weiss und rein erhalten. Sie schmelzen bei 82—83⁰ und erstarren wieder bei 70⁰. Sie besitzen einen starken, dem Acetamid ähnlichen Geruch und die Zusammensetzung $C_5H_9NO_2$.

Ein zu hoch gefundener Wasserstoffgehalt muss, wenigstens zum Theil wohl, der Eigenschaft der Verbindung, ausserordentlich wasseranziehend zu sein, zugeschrieben werden.

*Dehydracetsäure.* Es wurde schon früher erwähnt, dass beim Rectificiren der Methyldiessigsäure bei dem im Destillirapparate hinterbliebenen Farbstoffe immer etwas einer krystallisirten Verbindung zurückblieb, die mit Wasserdämpfen überdestillirt werden konnte. Da diese Verbindung ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser und ihrem Aussehen nach viel Aehnlichkeit mit der *Dehydracetsäure* $CO.CH(CO.C_2H_3)_2OH$ (d. Zeitschr. N. F. 2, 8) hatte, so wurde die geringe so erhaltene Menge benutzt, um den Schmelzpunct zu bestimmen. Dieser lag in der That, wie der der Dehydracetsäure, bei 109⁰. Dass diese Verbindung wirklich Dehydracetsäure, überdestillirt mit den Dämpfen von Wasser und noch vorhandener Methyldiessigsäure, war, zeigt die Bildung derselben bei der Destillation der ursprünglichen Natronverbindung im Kohlensäurestrom, wie sie oben bei der einen Darstellung der Methyldiessigsäure mitgetheilt worden ist. Der dabei im Rohr bleibende Rückstand ist ausser kohlensaurem Natron und braunem Harz nichts anderes als *dehydracetsaures Natron.*

---

# Ueber die Ameisensäure und Baldriansäure.

Von Dr. Elias Greiner.

(Untersuchungen über einbasische Kohlenstoffsäuren. II.)

(Jenaische Zeitschr. 3, 41.)

I. *Einwirkung des Natriums auf Ameisensäure-Aether*. Der Ameisensäure-Aether war nach Wöhler's Vorschrift dargestellt, mit Chlorcalcium entwässert und wiederholten fractionirten Destillationen unterworfen worden. Der bei 56° siedende Theil wurde zu den Versuchen verwandt.

Zu dem in einer tubulirten Retorte mit aufwärts stehenden Halse, der weiter mit einem umgekehrten Kühler verbunden war, befindlichen Ameisensäureäther wurde, nachdem die Luft durch einen Strom trocknen Wasserstoffgases vertrieben war, Natrium in dünnen Scheiben gefügt. Es trat sofort stürmische Gasentwicklung unter Temperaturerhöhung ein. Das Natrium überzog sich dabei mit einer hellgelben voluminösen Verbindung, welche durch die Gasentwicklung abgestossen wurde, während eine Verdickung der Flüssigkeit eintrat. Als das Natrium anfing, sich blank bleibend zu lösen, wurde der noch unzersetzt vorhandene Ameisensäure-Aether im Wasserbade abdestillirt und einer neuen Behandlung mit Natrium unterworfen, und das in der Retorte rückständige Salz untersucht. Diese Untersuchung zeigte, dass es fast reines ameisensaures Natron war. Bei der neuen Einwirkung des Natriums auf das Destillat bildete sich nur wenig von unlöslichem Salz. Es löste sich unter Bräunung der Flüssigkeit und Ausscheidung einer braunen Verbindung blank auf. Als später die Einwirkung durch das Dickerwerden der Masse langsam von Statten ging, wurde gelinde erwärmt und schliesslich, als etwa 10 Proc. Natrium vom Gewicht des angewandten Aethers zugefügt waren, die Reaction unterbrochen. Beim Erwärmen im Wasserbade destillirte verhältnissmässig nur wenig einer Flüssigkeit über, die fast nicht mehr den Geruch des Ameisensäure-Aethers, dafür aber einen mehr weingeistigen Geruch besass. Bei ihrer Rectification zeigte sie den Siedepunct des *Alkohols*, mit dem sie auch in ihren sonstigen Eigenschaften übereinstimmte. Die in der Retorte zurückgebliebene dicke braune Masse erstarrte beim Erkalten; beim abermaligen Erwärmen im Wasserbade wurde sie wieder flüssig und wurde in eine wohlgetrocknete, gut verschliessbare Kochflasche ausgegossen. Als sie hierauf mit wasserfreiem Aether behandelt wurde, löste sich darin ein Theil der festen Salzmasse sammt dem braunen Farbstoff auf. Das unlöslich Gebliebene wurde durch Filtration von der Lösung getrennt, mit Aether nachgewaschen, rasch zwischen Papier gepresst und über Schwefelsäure gestellt; es war weiss. Das ätherische Filtrat wurde durch Destillation aus dem Wasserbade vom Aether befreit, es hinterblieb eine beim Erkalten in langen Nadeln krystallisirende, von braunem Farbstoff durchdrungene Masse. Die Untersuchung derselben zeigte, dass die Krystalle *Natriumalkoholat* waren.

Das beim Behandeln mit Aether unlöslich gebliebene weisse Salz wurde mit der gleichen Menge Jodäthyl in ein Rohr eingeschlossen, um die Aetherverbindung zu erhalten, und allmälig auf 180° während zweier Tage erhitzt. Dabei war der feste Theil mehr zusammengesintert und der flüssige Theil augenscheinlich vermehrt. Beim Oeffnen des Rohrs in der Flamme entwich ein Gas, das sich durch die Trübung von Kalkwasser als Kohlensäure zu erkennen gab, und wahrscheinlich seinen Ursprung geringen weiteren Zersetzungsvorgängen verdankt. Der von dem festen Salz abgegossene schwach bräunliche flüssige Röhreninhalt wurde der Destillation unterworfen, er ging bis auf einen höchst geringen Rückstand vollständig unter 100° über, ein sicheres Zeichen, dass ihm der erwartete Aether einer Aethyldiameisensäure nicht beigemengt war, da dieser jedenfalls einen über 100° liegenden Siedepunct hätte besitzen müssen. Das Destillat bestand aus überschüssigem Jodäthyl und besass ausserdem den Geruch von gewöhnlichem Aether, der wahrscheinlich etwas noch beigemengtem Natriumalkoholat seine Entstehung verdankt, und wahrscheinlich gebildetem Ameisensäure-Aether, welche drei von einander durch Destillation zu trennen natürlich unmöglich war. Sicher war jedenfalls durch diese Versuche die Abwesenheit des erwarteten Natronsalzes einer Aethyldiameisensäure gezeigt. Die Vermuthung, dass das in Aether unlöslich gebliebene Salz der Hauptsache nach bloss ameisensaures Natron sei, lag nahe. Es wurde nun ein Theil desselben in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt (wobei eine geringe Abscheidung von brauner harzartiger Substanz statthatte) und in einer Retorte destillirt. Das Uebergehende reagirte stark sauer und besass alle Eigenschaften der Ameisensäure. Nach dem Neutralisiren mit kohlensaurem Natron, Verdampfen zur Trockne, Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol, wurde ein Salz erhalten, dessen Analyse Zahlen gab, die mit denen des ameisensauren Natrons übereinstimmten. Darnach scheint es keinem Zweifel mehr zu unterliegen, dass die in Aether unlösliche Verbindung wirklich blos *ameisensaures Natron* war.

Ausserdem zeigte eine Gasanalyse, dass die entweichenden Gase aus 2 Mgt. Kohlenoxyd auf 1 Mgt. Wasserstoff bestanden. Der Ameisensäure-Aether liefert also bei seiner Zersetzung mit Natrium: 1. ameisensaures Natron, 2. Natriumalkoholat, 3. Kohlenoxyd, 4. Wasserstoff, 5. Alkohol und 6. eine braune harzartige Verbindung.

Diese erhaltenen Zersetzungsproducte sind, bis auf den Wasserstoff, die nämlichen, welche Löwig und Weidmann (Pogg. Ann. 50, 111) bei der gleichen Einwirkung auf diesen Aether beobachtet haben.

II. *Einwirkung des Natriums auf Valeriansäure-Aether*[1]. Bereits diese Zeitschrift N. F. 2, 10 hat Prof. Geuther kurz Einiges über die im Folgenden ausführlich mitzutheilenden Versuche berichtet, und es ist schon dort erwähnt, dass es einerlei ist, ob man den Bal-

1) Der zu diesen Versuchen verwandte Aether war mit Hülfe von Wurzelsäure gewonnen.

driansäure-Aether für sich, oder mit gewöhnlichem wasserfreiem Aether vermischt, der Einwirkung des Natriums aussetzt. Für die Reindarstellung der entstehenden Producte ist es jedoch gerathener, den mit dem gleichen Volum gewöhnlichen Aether versetzten Valeriansäure-Aether anzuwenden. Der Apparat, in welchem man die Einwirkung verlaufen lässt, ist derselbe wie beim Ameisensäure-Aether, er wird vorher durch Ueberleiten von Wasserstoffgas von Luft befreit. Die Lösung des Natriums verläuft ruhig und mit nur sehr geringer Gasentwicklung; das Salz, welches sich bildet, ist vollkommen weiss und löst sich leicht vom Natrium ab. Lässt die Einwirkung nach, so wird sie durch Erwärmung der Retorte im Wasserbade unterstützt und so lange fortgesetzt, bis ungefähr 16 Proc. Natrium verbraucht sind. Bei dieser Menge ist die Reaction schon sehr schwach geworden. Es wurde nun der Aether aus dem Wasserbade abdestillirt und die in der Retorte zurückbleibende, zum Theil flüssige, zum Theil feste Masse mit Wasser versetzt. Auf der Lösung des entstandenen weissen Salzes erhebt sich eine beträchtliche Menge *öliger Flüssigkeit.* Dieselbe wurde durch Abheben der Hauptsache nach entfernt, sodann Aether zugefügt, durchgeschüttelt und wieder abgehoben und dies einige Male wiederholt, bis Alles von dem öligen Producte entfernt war. Das, was der Aether nach dem Abdestilliren aus dem Wasserbade zurückliess, wurde zu dem erst abgehobenen Oel gegeben. Die so auch zugleich von Farbstoff gereinigte wässrige Lösung des Natronsalzes, welche alkalische Reaction zeigte, wurde zur Abscheidung der darin enthaltenen Säuren mit Essigsäure im Ueberschuss versetzt. Es trat sogleich milchige Trübung ein, die zuerst sich ölig abscheidende, in die Höhe steigende Säure krystallisirte bald. Durch wiederholtes Schütteln mit Aether, worin sie sich leicht löst, und Abheben wird sie vollkommen aus der wässrigen Salzlösung entfernt. Nach dem Abdestilliren des Aethers im Wasserbade bleibt sie in der Wärme ölig, beim Erkalten schön krystallisirend, zurück. So erhalten, ist sie indessen noch nicht rein, vielmehr von einer andern, öligen, nicht krystallisirenden Säure durchdrungen. Die Eigenschaft der *krystallisirten Säure* in heissem Alkohol leicht, in kaltem aber schwer und die der *öligen Säure* auch in kaltem Alkohol leicht löslich zu sein, giebt ein Mittel an die Hand, beide von einander zu trennen und sie leicht rein zu erhalten. Man löst zu dem Ende das Gemenge in nicht zu viel überschüssigem Alkohol in der Wärme und lässt erkalten. Der grösste Theil der krystallisirten Säure scheidet sich in vollkommen farblosen Blättern dabei wieder aus. Die Mutterlauge wird abgegossen, die Krystalle mit kaltem Alkohol abgewaschen und getrocknet. Aus ersterer scheiden sich beim allmäligen Verdunsten über Schwefelsäure grosse durchsichtige schwerspathähnliche Krystalle ab, bis schliesslich der letzte Rest der Mutterlauge die ölige Säure mit noch wenigen einzelnen Krystallen untermischt liefert.

1. *Die krystallisirte Säure* ($\text{Є}_{20}H_{34}\Theta_3$) $= \text{Є}_5H_7(\text{Є}_5H_9)_2.(\text{Є}_5H_9O)\Theta_2$. *Di-valerylen-di-valeriansäure* (Di-valerylen-di-butylencarbonsäure)

$4(C_5H_9O.C_2H_5O.) + 6Na = C_{20}H_{33}NaO_3 + 3C_2H_5NaO + C_2H_6O + Na_2O + 2H$. Im Sinne der Radicallehre würde diese Säure als eine Baldriansäure aufgefasst werden können, worin 2 Mgt. Wasserstoff durch das Valerylenyl ($= C_5H_9$) und 1 Mgt. Wasserstoff durch das Valeryl ($= C_5H_9O$) ersetzt wären. Sie krystallisirt in farblosen, vollkommen durchsichtigen rhombischen Tafeln wie Schwerspath, schmilzt zwischen 125,5° und 128,5° und destillirt unverändert bei 295°. Nach dem Schmelzen sowohl als nach dem Ueberdestilliren ist sie eine unkrystallinische durchsichtige feste Masse, die auch nach längerer Zeit nicht wieder krystallinische Structur anzunehmen scheint. Sie löst sich, wie die krystallirirte Säure, in warmem Alkohol, nach dessen allmäligem Verdunsten sie aber wieder krystallisirt zurückbleibt. Sie löst sich leicht in Aether, schwer in kaltem, gut in heissem Alkohol, gar nicht in Wasser. Ihre Lösungen reagiren schwach sauer; diese Reaction verschwindet, sobald das Lösungsmittel verdunstet ist, erscheint aber wieder bei neuem Zusatz des letzteren. Die Säure besitzt ausserordentlich schwache Verwandtschaften, wesshalb es sehr schwer ist, neutrale Salze derselben zu erhalten, schon Kohlensäure scheidet sie leicht und vollkommen aus ihren Verbindungen aus[1]). Das *Barytsalz* wird erhalten, wenn man in heisses Barytwasser so lange Säure einträgt, als sie sich auflöst. Um sicher zu sein, dass kein unverbundenes Barythydrat mehr da sei, wurde Kohlensäure kurze Zeit zugeleitet (so lange, bis augenscheinlich durch dieselbe nur noch voluminöse zusammenhängende Flocken der Säure abgeschieden wurden), wieder erhitzt und filtrirt. Das Filtrat wurde unter der Luftpumpe über Schwefelsäure eingedunstet. Es blieb eine unkrystallinische durchsichtige Masse zurück, die beim nachherigen Auflösen in Wasser einen Rückstand von kohlensaurem Baryt und Säure liess. Die davon durch Fltration getrennte Lösung, abermals unter der Luftpumpe verdunstet, liess ein gleiches amorphes Salz zurück. Dasselbe, nach völligem Trocknen, mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure in der Wärme behandelt (dabei trat jedoch wieder Kohlensäureentwicklung auf), von der ausgeschiedenen Säure nach dem Erkalten abfiltrirt und der Baryt im Filtrat durch Schwefelsäure gefällt und gewogen, ergab natürlich etwas zu viel Barium. Durch Zusatz der Lösung des Barytsalzes zu ganz neutralem essigsaurem Kupferoxyd wird das *Kupfersalz* als ein blassgrüner flockiger Niederschlag, der beim Trocknen harzartig zusammengeht und dunkler von Farbe wird, erhalten. Es schmilzt unter 80° und ist unlöslich in Alkohol. Das *Natronsalz* kann in nahezu reinem Zustande erhalten werden, wenn man zu verdünnter Natronlauge in der Wärme so lange Säure fügt, als dieselbe noch aufgenommen wird. Ueber Schwefelsäure unter der Luftpumpe trocknet es zu einer fast weissen Masse ein. Es ist in Wasser und Alko-

---

1) Beim längeren Aufbewahren, vorzüglich in wärmerer Temperatur, scheint sich die Säure zu verändern, sie wird gelb und es werden ölige Tröpfchen in den Gläsern bemerkt. Geuther.

hol leicht, in Aether schwer löslich, reagirt alkalisch und wird durch Kohlensäure unter Abscheidung der Säure zersetzt. Die Natronsalzlösung sowohl als die Barytsalzlösung giebt mit essigsaurem Bleioxyd, mit essigsaurem Zinkoxyd und salpetersaurem Silberoxyd weisse flockige Niederschläge. Der *Aethyläther* entsteht bei der Einwirkung des Jodäthyls auf das Natronsalz während zweitägigen Erhitzens im verschlossenen Rohr auf 180°. Beim Behandeln des Röhreninhalts mit Wasser löst sich das gebildete Jodnatrium auf, indem der Aether ölig abgeschieden wird. Er wurde wiederholt mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium entwässert und rectificirt. Das zwischen 250—280° Uebergegangene wurde einer nochmaligen Rectification unterworfen. Er besitzt einen angenehmen Obstgeruch.

2. *Die ölige Säure* $C_{12}H_{22}O_3 = C_5H_8(C_5H_9O)(C_2H_5)O_2$, die nach der oben angegebenen Weise neben der krystallisirten erhalten wurde, ist der Analyse nach die *Aethyldivaleriansäure* (Aethylendibutylencarbonsäure). Sie ist eine in der Wärme dickölige, bei gewöhnlicher Temperatur firnissartige, nahezu unbewegliche Flüssigkeit von schwach gelblicher Farbe. Sie besitzt einen an Valeriansäure erinnernden widerlichen, stark haftenden Geruch, ist in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol und Aether. Sie reagirt viel stärker sauer als die vorige Säure und wird nicht durch Kohlensäure aus ihrer Natronverbindung ausgeschieden, vermag im Gegentheil diese auszutreiben[1]). Sie entsteht bei der Reaction des Natriums auf Valeriansäure-Aether in viel geringerer Menge als die krystallisirte Säure.

Das *Natronsalz* wird erhalten, wenn man die Säure bei gelinder Wärme in kohlensaurem Natron löst, die Lösung mit Wasser verdünnt, wobei sich wenig einer öligen Verbindung (vielleicht auch das Product einer theilweisen Zersetzung) ausscheidet, filtrirt, auf dem Wasserbade zur Trockne verdunstet und mit Alkohol auszieht. Nach dem Verdunsten des Alkohols in der Wärme bleibt das Salz als eine gelbe harzige Masse zurück.

Aus der Lösung des Natronsalzes wird die Säure wieder durch stärkere Säuren, auch Essigsäure, ölig abgeschieden. Die Natronsalzlösung fällt die Lösungen von Chlorbarium, Chlorcalcium, essigsaurem Bleioxyd, essigsaurem Zinkoxyd milchig. Allmälig setzen sich die Niederschläge als weiche harzartige Massen zu Boden. Durch gleiche Fällung von essigsaurer Kupferoxydlösung entsteht das grüne unlösliche *Kupfersalz* als flockiger Niederschlag. Nach längerem Stehen in der Flüssigkeit wird dasselbe körnig krystallinisch.

3. *Die durch Wasser abgeschiedene ölige Flüssigkeit.* Dieselbe konnte durch fractionirte Destillation zerlegt werden in einen bis 100° übergehenden, seiner Menge nach geringen Theil, in einen zwischen 130° und 140°, in einen zwischen 180° und 190°, in einen zwischen 200° und 210°, in einen gegen 230° und in einen zwischen 250°

---

1) Diese Eigenschaft kann auch zur Reinigung und Trennung dieser Säure von der vorigen benutzt werden.

und 300⁰ destillirenden Theil. — Die *bis 100⁰ übergegangene Menge* besass den verdünnten Geruch des Baldriansäureäthers, sie vermischte sich schon mit wenig Wasser vollkommen, bei Zusatz von etwas mehr kamen wenige Oeltröpfchen vom Geruch des Baldriansäureäthers zum Vorschein. Sie konnte deshalb kein Valeraldehyd sein, ist vielmehr als eine Mischung von wenig Valeriansäure-Aether und Alkohol anzusehen. Die *zwischen 130—140⁰ übergegangene Menge* bestand aus reinem unveränderten Valeriansäure-Aether, wie nicht blos ihr Geruch und Siedepunct, sondern auch die mit ihr vorgenommene Analyse zeigte. Die *zwischen 180 und 190⁰ destillirte Portion* besass eine saure Reaction. Da dieselbe wahrscheinlich von Valeriansäure herstammte (durch Zersetzung des Valeriansäure-Aethers unter Mitwirkung von Wasserdämpfen[1]) gebildet), und da an eine weitere Beimengung von Baldriansäure-Aether noch gedacht werden konnte, so wurde zur Entfernung beider eine Behandlung mit concentrirter Natronlauge (Erwärmen im verschlossenen Rohr auf 100⁰ und öfterem Durchschütteln) damit vorgenommen. Nach dem Waschen mit Wasser und Entwässern mit Chlorcalcium wurde die Verbindung wieder destillirt. Das zwischen 180 und 190⁰ Uebergegangene ergab bei der Analyse $(C_{10}H_{17})_2O$.

Der *zwischen 200 und 210⁰ überdestillirte Theil* wurde, weil er ebenfalls sauer reagirte, gleichfalls mit Natronlauge behandelt und nach dem Waschen mit Wasser und Entwässern mit Chlorcalcium wieder destillirt. Die Analyse ergab $C_{12}H_{26}O_2 = C_5H_{10}C_2H_5O . C_5H_{11}O$. *Aethyl-Amyläthervaleral.* Aus den Siedepuncten des von Alsberg (Jenaische Zeitschr. 1, 155) dargestellten Aethervaleral (158⁰) und Amyläthervaleral (255⁰) berechnet sich der Siedepunct des Aethyl-Amyläthervalerals zu 206⁰. Die Verbindung besitzt einen angenehm obstartigen Geruch und das spec. Gew. 0,875 bei + 13⁰. Der bei *ungefähr 230⁰ siedende Theil* ist ein schön krystallisirter fester Körper. Derselbe schied sich beim Stehen der anfangs zwischen 240 und 260⁰ übergegangenen Portion in langen Nadeln aus. Es wurde die Flüssigkeit von ihm abgegossen und er selbst auf Fliesspapier gelegt, wodurch er völlig weiss erhalten wurde. Sein Schmelzpunct liegt gegen 65⁰. In Aether und Alkohol ist er leicht löslich und wird daraus krystallisirt erhalten. Die Analyse ergab $C_{22}H_{48}O_5$ (?).

Der *zwischen 250 und 300⁰ destillirte Theil* ist ein bräunlichgelbes Oel, hat einen angenehmen kratzenden Geruch und lässt sich mit Alkohol und Aether in beliebigen Mengen mischen. Es wurden 2 Analysen mit demselben ausgeführt, eine von der zwischen 250 und 270⁰ und eine von dem zwischen 270 und 300⁰ destillirten Theile. Sie ergaben $C_{10}H_{18}O$.

Es ist danach wohl mit ziemlicher Sicherheit anzunehmen, dass diese Verbindung der von Borodin (Bull. de l'Acad. de St. Péters-

---

1) Es sei hier bemerkt, dass bei jeder erneuten Destillation von all den höher siedenden Körpern immer wieder etwas Wasser auftrat, so dass dasselbe wohl als Zersetzungsproduct anzusehen sein dürfte.

bourg. 7, 463) bei der Einwirkung von Natrium auf Valeraldehyd beobachtete Theil ist. Diese Verbindung bildet den Haupttheil des bei der Einwirkung von Natrium auf den Valeriansäureäther entstehenden öligen Gesammtproductes, dann folgt der Menge nach das Aethylamylvaleral und dann die übrigen. So mannichfaltig zusammengesetzt hat sich also die ölige Verbindung erwiesen, welche die Untersuchung Wanklyn's für eine einzige, das „Radical Valeryl" darstellende Verbindung erklärt hatte.

---

## Ueber die Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Glycolamidsäuren.

Von W. Heintz.

(Ann. Ch. Pharm. 138, 300.)

Das Glycocoll giebt bei der Behandlung mit salpetriger Säure, wie Strecker bereits wahrscheinlich gemacht und wie der Verf. durch Wiederholung des Versuches bestätigt gefunden hat, Glycolsäure. Ganz anders ist der chemische Vorgang, welcher bei der Einwirkung dieser Säure auf Diglycolamidsäure stattfindet und noch wieder anders verhält sich die Triglycolamidsäure.

Wird Diglycolamidsäure in concentrirter Salpetersäure (von 1,32 spec. Gew.) gelöst und in die Lösung salpetrige Säure geleitet, so tritt keine Gasentwicklung ein, selbst wenn man die von überschüssiger salpetriger Säure grün gefärbte Flüssigkeit im Wasserbade erhitzt. Beim Eindampfen treten in Folge von Oxydation rothe Dämpfe auf und man erhält als Rückstand eine feste, gelblich weisse Masse, welche aus Oxalsäure und einer neuen Säure besteht, die der Verf. *Nitrosodiglycolamidsäure* nennt, weil sie als Diglycolamidsäure betrachtet werden muss, in der 1 Atom Wasserstoff durch NΘ ersetzt ist. Die Umwandlung der Diglycolamidsäure in diese Säure erfolgt vollständig, wenn die Anwendung von Wärme gänzlich vermieden wird. Diglycolamidsäure wird zu dem Zwecke in concentrirter Salpetersäure gelöst und so lange salpetrige Säure eingeleitet, bis die Flüssigkeit die grüne Farbe dauernd behält. Nach längerem Stehen wird die verdünnte und darauf einige Zeit gelinde erwärmte Flüssigkeit mit Kalk gesättigt, im Wasserbade zur Trockne verdunstet und aus dem Rückstande der salpetersaure Kalk mit Alkohol ausgezogen. Der ungelöst gebliebene nitrosodiglycolamidsaure Kalk kann durch Umkrystallisiren aus Wasser und Waschen der ausgeschiedenen Krystallkrusten mit verdünntem Alkohol leicht rein erhalten werden. Zur Darstellung der freien Säure wird das Kalksalz zuerst durch Ammoniak und kohlensaures Ammon in das Ammonsalz und dieses durch Kochen mit Barythydrat

in das Barytsalz verwandelt. Nach dem genauen Ausfällen des Baryts mit Schwefelsäure und Verdunsten des Filtrats bleibt ein Syrup, aus dem sich die Säure in kleinen blassgelben rechtwinkligen oder sechsseitigen Tafeln abscheidet, die rhombische Prismen zu sein scheinen. Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich und schmilzt weit über 100° zu einer gelben Flüssigkeit, die sich unter Entwicklung von Dämpfen, welche den Geruch durch Hitze zersetzter Thierstoffe verbreiten, sofort zersetzt. Sie ist geruchlos, schmeckt und reagirt sauer und giebt mit Eisenvitriol und concentrirter Schwefelsäure die Reaction der Salpetersäure. Die Analyse ergab die Formel $C_4H_6N_2O_5$. — Das Ammoniaksalz wird beim Verdunsten seiner Lösung sauer und schiesst zuletzt in Form farbloser, sehr dünner, blättriger, in Wasser leicht löslicher Krystalle an. Die Lösung des Kalksalzes wird durch Kupferchlorid und neutrales essigsaures Blei nicht gefällt, basisch essigsaures Blei giebt einen Niederschlag, der in kochendem Wasser löslich ist und sich beim Erkalten in warzenförmigen Körnern wieder ausscheidet, die unter dem Mikroskop als concentrisch gruppirte Aggregate nadelförmiger Krystalle erscheinen.

*Nitrosodiglycolamidsaurer Kalk.* Das Salz bildet Krusten, welche aus mikroskopisch kleinen, farblosen nadelförmigen Krystallen bestehen, die oft als sehr langgestreckte, rechtwinklige Tafeln erscheinen und die sich in kaltem und selbst in kochendem Wasser nur langsam auflösen. Beim Erkalten der heissen concentrirten Lösung bilden sich keine Krystalle. Das durch Verdunsten im Wasserbade abgeschiedene Salz hält bei 180° noch ein Atom Wasser zurück und ist nach der Formel $C_4H_6CaN_2O_6$ zusammengesetzt. Wenn aber dieses Salz durch Abdampfen der Lösung im Vacuum krystallisirt, so nimmt es noch mehr Wasser auf, allein dieses Wasser entweicht sehr leicht, wenn das Salz an der Luft liegt. Wirkt die Luft lange darauf ein, so bleibt endlich ein Salz zurück, welches nur ungefähr 4 Proc. Wasser bei höherer Temperatur verliert und demnach die Zusammensetzung $2(C_4H_6CaN_2O_6) + H_2O$ besitzt.

*Nitrosodiglycolamidsaurer Baryt* bildet, wenn die Lösung in einem möglichst heissem Wasserbade abgedampft wird, Krystallkrusten, die aus kleinen mikroskopischen rhombischen Täfelchen bestehen. Die Analyse ergab für dieses Salz die Formel $2(C_4H_4BaN_2O_5) + H_2O$. Ein anderes Salz $C_4H_4BaN_2O_5 + 2H_2O$ erhält man in grösseren rhombischen Prismen, wenn man die Lösung im Vacuum oder in einem nur 50—60° warmem Wasserbade verdunstet. Dass erstere Salz verliert das Wasser erst bei 180—190°, das letztere wird schon bei 125° wasserfrei.

*Nitrosodiglycolamidsaures Silber* $C_4H_4Ag_2N_2O_5$ krystallisirt in Form kleiner farbloser Prismen, die dem rhombischen System anzugehören scheinen. Bei der Darstellung aus dem Kalksalz muss ein Ueberschuss von salpetersaurem Silber vermieden werden, weil sonst der Niederschlag sich durch ausgeschiedenes Silber grau bis schwarz färbt. Man kann denselben indess aus heissem Wasser umkrystalli-

siren, wenn man das überschüssige salpetersaure Silber zunächst mit Wasser wegwäscht. Es ist in heissem Wasser schwer und nur etwas mehr löslich als in kaltem. Beim Erhitzen verpufft es schwach.

Diese Versuche zeigen, dass die Diglycolamidsäure sich zur salpetrigen Säure genau so verhält, wie das Diäthylamin, welches nach Geuther dadurch in Nitrosodiäthylin verwandelt wird (s. diese Zeitschr. 1863, 602), während das Aethylamin nach Hofmann (Ann. Ch. Pharm. 75, 362) eine dem Glycocoll ganz analoge Zersetzung erleidet.

Löst man Triglycolamidsäure in concentrirter Salpetersäure und leitet durch diese Lösung salpetrige Säure oder fügt man zu derselben salpetrigsaures Kali, so findet keine Einwirkung statt, denn sättigt man die Lösung nachher mit kohlensaurem Natron und fällt mit basischem essigsaurem Blei, so entsteht ein Niederschlag, der gewaschen und mit Schwefelwasserstoff zerlegt, annähernd eben so viele unveränderte Triglycolamidsäure liefert, als zu dem Versuche angewendet worden ist.

---

## Ueber die Einwirkung des salpetrigsauren Kali's auf salzsaures Triäthylamin und über die Trennung des Diäthylamins vom Triäthylamin.

Von Demselben.

(Ann. Ch. Pharm. 138, 319.)

Nach den unter Geuther's Leitung von Dr. W. Schultze ausgeführten Versuchen (s. diese Zeitschr. N. F. 1, 121) soll das Triäthylamin durch salpetrige Säure, ebenso wie das Diäthylamin in Nitrosodiäthylin verwandelt werden. Der Umstand aber, dass die Triglycolamidsäure von salpetriger Säure gar nicht angegriffen wird, führte den Verf. zu der Vermuthung, dass Geuther's Angabe irrig sei und zu den Versuchen ein mit Diäthylamin verunreinigtes Triäthylamin angewandt worden sei. Directe Versuche bestätigten diese Vermuthung. Die concentrirte Lösung eines Gemisches von salpetrigsaurem Kali und salzsaurem Triäthylamin, von dem der Verf. wusste, dass es noch etwas Diäthylamin enthielt, wurde destillirt. Mit den Wasserdämpfen gingen Oeltropfen über, die nach gehöriger Reinigung alle Eigenschaften des Nitrosodiäthylins besassen, aber die geringe Menge desselben zeigte sofort, dass nicht die ganze Menge der angewandten Base in diese Verbindung umgewandelt worden war. Als der Rückstand in der Retorte darauf mit Natronhydrat destillirt und das Destillat in Salzsäure aufgefangen wurde, erhielt der Verf. eine bedeutende Menge eines Salzes, welches alle Eigenschaften des salzsauren Triäthylamins besass. An salpetrigsaurem Kali hatte es nicht

gefehlt, da der Rückstand noch eine bedeutende Menge dieses Salzes enthielt. Das bei diesem Versuche erhaltene salzsaure Triäthylamin wurde hierauf von Neuem mit salpetrigsaurem Kali destillirt. Es gingen keine Oeltropfen über. Das erhaltene Destillat hinterliess, mit Salzsäure eingedampft, nur eine sehr geringe Menge Substanz, die mit Natronlauge destillirt allerdings ein alkalisch reagirendes Destillat lieferte, das aber schon durch einen einzigen Tropfen Salzsäure übersättigt werden konnte. Mit Platinchlorid lieferte die Lösung kleine Krystalle, welche von denen des Triäthylammoniumplatinchlorids nicht zu unterscheiden waren. Als dagegen der das salpetrigsaure Kali enthaltende Rückstand mit Natronhydrat gekocht wurde, ging in sehr reichlicher Menge reines Triäthylamin über. Das Triäthylamin wird demnach durch salpetrigsaures Kali nicht zersetzt. Diese Thatsache führt zu einer sehr bequemen Methode der Trennung des Diäthylamins vom Triäthylamin. Mischt man nämlich das Gemenge der salzsauren Salze beider Basen mit einer concentrirten neutralen Lösung von salpetrigsaurem Kali und destillirt, so erhält man im Destillat Nitrosodiäthylin mit einer Spur Triäthylamin. Stellt man daraus nach Geuther's Methode das reine Nitrosodiäthylin dar, löst dasselbe in concentrirter Salzsäure, dampft die Lösung ein und destillirt mit Natronlauge, so bekommt man reines Diäthylamin. — Aus dem Rückstande im Destillirgefässe erhält man das Triäthylamin durch Destillation mit Natronlauge ebenfalls rein. Die Gegenwart von Aethylamin ist auf die Reinheit der Präparate ohne Einfluss, weil dieses durch salpetrigsaures Kali in Salpetrigsäureäther übergeht.

---

## Analytische Untersuchungen.

Von Dr. Julius Löwe.

(Zeitschr. anal. Chem. 4, 350.)

1. *Ueber die Eigenschaften und die Zusammensetzung des aus alkalischer Lösung gefällten Thonerdehydrats und die quantitative Bestimmung der Thonerde.* Das aus einer Auflösung in Aetzkali oder Aetznatron durch Salmiak gefällte Thonerdehydrat hat etwas andere Eigenschaften als das direct aus den Thonerdesalzen gefällte. Es ist milchweiss, nicht so durchscheinend und dichter und besitzt die angenehme Eigenschaft, sich frisch gefällt verhältnissmässig leicht und dabei vollständig mit heissem Wasser auswaschen zu lassen. Der Verf. empfiehlt deshalb zur Darstellung der reinen Thonerde die gesättigte Alaunlösung zuerst unter Umrühren in eine warme mässig starke Kali oder Natronlauge zu giessen, bis ein bleibender Niederschlag entsteht, diesen dann durch einen kleinen ferneren Zusatz von Aetzlauge zum Verschwinden zu bringen, die Lösung, wenn es nöthig

ist, durch Asbest zu filtriren und unter Umrühren in eine fast kochende eisenfreie Salmiaklösung zu giessen, mit der Beobachtung, dass der Salmiak in etwas grösserem Ueberschusse unzersetzt in der Lösung vorhanden bleibt. Die Flüssigkeit mit dem Niederschlage hält man dann noch ungefähr 20 Minuten in einer der Siedhitze nahen Temperatur, filtrirt darauf und wäscht mit Wasser aus. Das bei 100° getrocknete Hydrat hat die Zusammensetzung $Al_2O_3 2HO$. Es besitzt dieselbe entfärbende Kraft wie das Hydrat mit 3 Aeq. Wasser. Auch zur quantitativen Bestimmung empfiehlt der Verf. diese Methode zur Fällung der Thonerde. Durch Versuche hat er sich überzeugt, dass in dem frei werdenden Ammoniak keine die Genauigkeit beeinträchtigende Menge von Thonerde gelöst bleibt, weil diese bei Gegenwart von Salzen in freiem Ammoniak nur sehr wenig löslich ist. Um Eisenoxyd und Thonerde zu trennen, dampft der Verf. die Lösung beider Oxyde in Salzsäure zuerst zur Entfernung der überschüssigen Säure im Wasserbade ein, löst in Wasser, wenn nöthig unter Zusatz eines Tropfens Salzsäure und giesst diese Lösung nach und nach in eine auf dem Wasserbade erwärmte Auflösung von reinem Aetzkali. Auf diese Weise wird die Thonerde viel leichter von dem Eisenoxyd getrennt als wenn beide Oxyde erst successiv gefällt und dann die Thonerde durch den Ueberschuss von Kali wieder gelöst werden soll, jedoch ist es auch bei Anwendung dieser Methode immerhin rathsam, das gefällte und ausgewaschene Eisenoxyd nochmals zu lösen und in derselben Weise zu behandeln.

2. *Ueber das Verhalten des Kalisalpeters und des salpetersauren Bleis zu einer Auflösung von basisch essigsaurem Blei.* Versetzt man eine Salpeterlösung mit basisch essigsaurem Blei in schwachem Ueberschuss, so entsteht ein starker weisser schwerer Niederschlag von basisch salpetersaurem Blei, der in kaltem Wasser so wenig löslich ist, dass sich fast alle in der Flüssigkeit enthaltene Salpetersäure in Form dieses basischen Salzes ausfällen lässt. Der ausgewaschene Niederschlag löst sich mit Zurücklassung einer kleinen Menge von Bleioxydhydrat in siedendem Wasser auf und beim Erkalten unter Abschluss der Luft krystallisiren aus der Lösung ziemlich grosse, stark glänzende, farblose Säulen von der Zusammensetzung $2PbO, NO_5, HO$. Dasselbe Salz bildet sich beim Vermischen von reinem salpetersaurem Blei mit basisch essigsaurem Blei in schwachem Ueberschusse und es ist somit dasselbe Salz, welches man nach Pelouze auch durch Kochen von salpetersaurem Blei mit Bleiweiss oder nach Berzelius durch unvollständige Fällung mit Ammoniak oder nach Persoz durch Kochen mit Zinkoxyd erhält. Das von Vogel (Ann. Ch. Pharm. 95, 96) aus Salpeter und basisch essigsaurem Blei erhaltene Salz $3PbO, NO_5 + 3HO$ scheint nicht frei von beigemischtem Bleioxydhydrat gewesen zu sein.

3. *Ueber die Löslichkeit des compacten reinen metallischen Kupfers in Salzsäure bei Luftabschluss.* Der Verf. fand die schon wiederholt gemachte Beobachtung bestätigt, dass das metallische Kupfer

in Salzsäure selbst bei vollständigem Luftabschluss nicht ganz unlöslich ist. Die Wirkung der Säure ist aber nur dann erheblich zu nennen, wenn dieselbe im concentrirten Zustande ist, mit dem Grade der Verdünnung nimmt ihr Lösungsvermögen sehr bedeutend ab.

4. *Zur quantitativen Bestimmung des Gerbstoffes in der Eichenrinde.* Die Methode der Gerbstoffbestimmung durch Ausfällen mit Alaun, Eisenoxyd- und anderen Metallsalzen giebt bei der Eichenrinde ungenaue Resultate, weil der heisse wässrige Auszug noch eine andere, zu den Pectinkörpern gehörende Säure enthält, welche ebenfalls mit verschiedenen Metallsalzen unlösliche oder sehr schwer lösliche Niederschläge erzeugt. Da diese letztere Säure aber in Alkohol unlöslich ist, so empfiehlt der Verf. zur Bestimmung des Gerbstoffs folgende Methode. Die Rinde wird vollständig mit siedendem Wasser erschöpft, das Filtrat im Wasserbade mit einem Tropfen Essigsäure zur Trockne gebracht, der Rückstand mit starkem Weingeist ausgezogen, der Weingeist verdunstet und der Rückstand wieder in Wasser aufgenommen. In dieser Lösung kann dann der Gerbstoff nach der einen oder andern Methode bestimmt werden. Die vom Verf. nach dieser Methode untersuchten Rinden enthielten im Maximum zwischen 4 und 5 Proc. Gerbstoff.

---

## Ueber die Bestimmung und Trennung des Uranoxyds durch Anwendung von Schwefelammonium.

Von Dr. Adolf Remelé.

(Zeitschr. anal. Chem. 4, 371.)

Aus Uranoxydlösungen fällt Schwefelammonium braunes Uranoxysulfuret $Ur_2O_2S$[1]), welches zuweilen, besonders wenn das Schwefelammonium ziemlich wenig Polysulfuret enthält, im Ueberschuss des Fällungsmittels mit grünschwarzer Farbe löslich ist. Erwärmt man das Ganze gleich nach der Fällung durch überschüssiges Schwefelammonium auf 40—50⁰, so zersetzt sich das Oxysulfuret schon innerhalb weniger Minuten in schwarzes Uranoxydul und Schwefel. Alles Uran wird dabei abgeschieden. Die Zersetzung erfolgt um so leichter, je eher man nach der Fällung erwärmt. Um das Uran aus einer Lösung, die keine andere Basen enthält, abzuscheiden, namentlich aber um es von den Alkalien zu trennen, ist Schwefelammonium das beste Reagens. Man erwärmt, um sicher alles Uran im Niederschlage zu erhalten, gleich nach der Fällung ungefähr eine Stunde bei einer der Siedhitze naheliegenden Temperatur. Der Niederschlag, der absolut alkalifrei ist, wird mit kaltem oder warmem Wasser ausgewaschen, zuletzt unter Zusatz von etwas Schwefelammonium oder Chlorammonium, um das Hindurchgehen des Niederschlags durch's Filtrum zu verhindern, dann geröstet und etweder als $Ur_3O_4$ oder als UrO ge-

1) Vergl. die frühere Abhandl. des Verf., diese Zeitschr. N. F. 1, 548.

wogen. Für den ersteren Zweck muss man die Masse in einem Platintiegel und inmitten einer oxydirenden Atmosphäre, für den zweiten dagegen mit Hülfe des von H. Rose angegebenen Apparates unter Wasserstoff heftig glühen. Von *Strontian* und *Kalk* kann das Uran ebenfalls ziemlich gut durch Schwefelammonium getrennt werden. Man verfährt auf dieselbe Weise. Sollte sich während des Filtrirens etwas kohlensaurer Strontian oder Kalk abgesetzt haben, so kann man diese aus dem ausgewaschenen Niederschlage mit kalter verdünnter Salzsäure ausziehen. Die Trennung des Kalks und des Strontians vom Uran durch Schwefelsäure und Alkohol (s. Rose's Handbuch, 6. Aufl. 2, 172) dürfte indess vorzuziehen sein. Vom Baryt lässt sich indess das Uran durch Schwefelammonium nicht trennen. Wendet man ein solches Sckwefelammonium an, von dem ein Ueberschuss leicht eine Partie des Niederschlags auflöst, so liefert das Barytsalz mit demjenigen Antheile des Oxysulfurets, der sonst in Lösung verharren würde, eine unlösliche Verbindung von grüner Farbe, die wahrscheinlich eine Doppelverbindung von Uranoxysulfuret mit Schwefelbaryum ist. Kleine Mengen dieser Verbindung entstehen auch dann, wenn das Schwefelammonium eine lösende Wirkung auf das Uranoxysulfuret auszuüben nicht vermag. Man entfernt deshalb, wie in allen Fällen, auch bei der Trennung vom Uran, zuerst den Baryt mit Schwefelsäure. Der gefällte schwefelsaure Baryt hält keine Spur Uran zurück. Von der *Magnesia* lässt sich das Uran durch Ammoniak bei Gegenwart einer genügenden Menge von Salmiak oder auch, wie vom Kalk, durch Schwefelammonium trennen. Für die Trennung von den Schwefelmetallen empfiehlt der Verf. die von Rose angegebene Trennungsmethode mit einem Gemisch von Schwefelammonium und kohlensaurem Ammon, jedoch muss, wie sich übrigens von selbst versteht, nach der Fällung ein längere Zeit andauerndes und etwas starkes Erhitzen vermieden werden, weil sonst ein Theil des Urans mit niedergeschlagen wird. Das Uran wird aus dem verdunsteten und angesäuerten Filtrat am besten mit Ammoniak und Schwefelammonium gefällt. Will man es mit Ammoniak allein fällen, so ist das von Rose vorgeschriebene vorherige Erhitzen mit Salpetersäure überflüssig, da Ammoniak in der Lösung sofort einen rein gelben Niederschlag erzeugt.

---

## Ueber die Constitution des Anisöls (Anethols)[1].

Von Emil Erlenmeyer in Heidelberg.

(Vorgetragen im nat. hist.-med. Verein zu Heidelberg am 3. Aug. 1866.)

Eine Publication von Ladenburg und Leverkus über die Constitution des Anethols (Anisöls) veranlasst mich, zu meiner früheren Mittheilung über das Anisöl einen kleinen Nachtrag zu liefern. Zu-

1) C = 12; O = 16.

nächst will ich darauf aufmerksam machen, dass ich bereits am 5. Januar d. J. dem Verein mitgetheilt habe, dass bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Anisöl Methyljodür gebildet wird; Ladenburg und Leverkus haben nun auf Grund tiefgreifender Betrachtungen über die Constitution des Anisöls dieselbe Entdeckung gemacht, aber erst 6 Monate später als ich; denn sie haben dieselbe nebst ihren Betrachtungen in den Compt. rend. der am 16. Juli d. J. stattgehabten Sitzung der Pariser Academie veröffentlicht.

Was die Betrachtungen der Verff. betrifft, so will ich nur bemerken, dass es schon nach den Untersuchungen von Saytzeff (diese Zeitschr. 1864, 149) von vornherein als sicher angenommen werden konnte, dass kein anderes Oxyl als Methoxyl in dem Anisöl vorhanden ist. Die Annahme von Allyloxyl, welche die Verf. für möglich halten, wäre nur dann zu rechtfertigen, wenn es jemals gelungen wäre, durch Oxydation aus einem Allyläther einen Methyläther darzustellen.

Da bei der Oxydation des Anisöls Anissäure ($C_8H_8O_3$) gebildet wird, welche nur 7 Atome Kohlenstoff als Kern enthält, so kann ferner nach den bisherigen Erfahrungen über die Oxydation der von dem Benzol ableitbaren kohlenstoffreicheren Verbindungen vorausgesetzt werden, dass das Anisöl nur ein einziges Kohlenwasserstoffradical mit 1 Affinivalent Kohlenstoff des Benzolkerns verbunden enthalte. Dass dieses Radical die empirische Zusammensetzung $C_3H_5$ haben muss, lässt sich mit Sicherheit berechnen. Nicht ebenso sicher lässt sich vorausbestimmen, dass dieses $C_3H_5$ dasselbe Radical sein müsse, welches in den Allylverbindungen enthalten ist, was die Verf. ohne Weiteres annehmen, indem sie das Anisöl als den Methyläther des Allylphenols bezeichnen.

Bekanntlich hat Cahours (Ann. Ch. Pharm. 41, 78) durch Einwirkung von Salpetersäure auf Anisöl neben Annissäure Oxalsäure und nicht, wie die Verf. angeben, Essigsäure erhalten; dagegen hat Persoz (daselbst 44, 311) durch Oxydation des Anisöls mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali Essigsäure bekommen. Da aus der Mittheilung von Persoz nicht zu entnehmen ist, ob er seinen Versuch mit reinem $C_{10}H_{12}O$ (oder mit rohem Anisöl) angestellt hat und die Essigsäure immerhin von der Oxydation einer Beimengung herrühren konnte, so habe ich vollkommen reines festes Anethol mit Chromsäuregemisch oxydirt und in der That Essigsäure erhalten.

Nach früher dem Verein gemachten Mittheilungen sind die Bestandtheile des Radicals Allyl nach folgendem Schema zusammengefügt:

$$\underset{H_2}{C} = \underset{H}{C} - \underset{H_2}{C} -$$

Dieses Radical kann zwar, wenn zwei Kohlenstoffatome davon abgelöst werden, Oxalsäure liefern, aber durch Oxydationsmittel, die nur Sauerstoff oder höchstens Hydroxyl, zuzuführen im Stande sind, kann immer mehr Essigsäure daraus gebidet werden. Diese letztere kann nur dann durch Chromsäure erzeugt werden, wenn in dem $C_3H_5$ ein Atom

Kohlenstoff mit 3 Atomen Wasserstoff verbunden ist. Es sind zwei solche Radicale denkbar:

$$\overset{\text{I}}{\underset{H_3}{C} - \underset{|}{C} = \underset{H_2}{C}} \qquad\qquad \overset{\text{II}}{\underset{H_3}{C} - \underset{H}{C} = \underset{H}{C} -}$$

Aus leicht begreiflichen Gründen macht nur das II. die Bildung von Essigsäure bei der Oxydation des Anisöls möglich.

Wenn man will, kann man es methylirtes Vinyl nennen, man kann auch sagen, es ist gewöhnliches Propylen, dem 1 At. Wasserstoff an der Aethylenseite fehlt[1]).

Die Ansicht der Verf. ist also nur in so weit richtig, als ein Radical von der *empirischen* Formel $C_3H_5$ in dem Anisöl enthalten ist, die Annahme, dass das Allyl dieses Radical sei, ist unrichtig.

Die Zusammensetzungsweise des Anisöls lässt sich noch von einem andern Standpuncte auffassen. Man kann sagen, es ist Styrol $\begin{matrix} C_6H_5 \\ \acute{C}H \\ \H{C}H_2 \end{matrix}$ in welchem 1 At. Wasserstoff des $CH_2$ durch $CH_3$ und 1 At. Wasserstoff der $C_6H_5$ durch $OCH_3$ substituirt ist: $\begin{matrix} C_6H_4.OCH_3 \\ \acute{C}H \\ \H{C}H \\ \acute{C}H_3 \end{matrix}$ Es scheint mir auch, dass das Anisöl, welches bekanntlich mehrere Isomere hat, sich ähnlich wie der Styrol leicht polymerisirt. Wenn man Anisöl mit Jodwasserstoff übergiesst, so bildet sich zuerst eine gallertartige Masse (Anisoin?). Das Product, welches man neben dem Methyljodür erhält, ist ohne Zweifel ein Polymeres des Methylvinylphenols. Ich behalte mir das Recht vor, meine Untersuchung über das Anisöl fortzusetzen und weitere Mittheilungen darüber zu machen.

---

1) oder es ist Monobrompropylen minus Brom. Der Unterschied zwischen dem bekannten Monobrompropylen und dem Allylbromür besteht darin, dass die Bestandtheile von Monobrompropylen so: $\underset{H_3}{C} - \underset{H}{C} = \underset{H}{CBr}$ und von Allylbromür so: $\underset{H_2}{C} = \underset{H}{C} - \underset{H_2}{CBr}$ zusammengefügt sind. Es wird ohne Zweifel gelingen nach der Methode von Fittig und Tollens aus Monobrompropylen und Bromanissäure mit Natrium eine Säure von der Zusammensetzung $C_{11}H_{12}O_3$ darzustellen, die beim Destilliren mit Kalkhydrat Anethol, d. i. Methylvinylanisol liefert.

## Ueber die Constitution des Nelkenöls (Eugenols).

Von Demselben.

(Vorgetragen im nat. hist.-med. Verein zu Heidelberg am 3. Aug. 1866.)

Wie ich dem Verein am 5. Januar d. J. mitgetheilt habe, wird auch bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Nelkenöl Methyljodür gebildet. Es ist daraus zu schliessen, dass mindestens 1 Atom C, 1 At. O und 3 At. H als Methoxyl in dem Nelkenöl enthalten sind. Aus anderen Eigenschaften desselben lässt sich entnehmen, dass das zweite Atom Sauerstoff mit Wasserstoff zu Hydroxyl verbunden ist. Es handelte sich nun weiter darum, zu ermitteln, wie die Bestandtheile zusammengefügt seien.

Ich sprach in meiner ersten Mittheilung die Vermuthung aus, dass das Nelkenöl zu dem Styrol in derselben Beziehung stehe, wie nach Hugo Müller's (diese Zeitschrift 1864, 703) Untersuchung das Reichenbach'sche Kreosot zu dem Benzol. Um Aufschluss darüber zu erhalten, habe ich Herrn Curtze aus Worms veranlasst, das Nelkenöl verschiedenen Oxydationswirkungen zu unterwerfen. Zunächst wurde es mit Kalihydrat zusammengeschmolzen und dabei hauptsächlich Protocatechusäure und Essigsäure erhalten. Die letztere Säure wurde auch bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch erhalten. Vor einigen Tagen ist nun ebenfalls von Hlasiwetz und Grabowski in dem Juliheft der Annalen und im 13. Heft dieser Zeitschrift S. 393 mitgetheilt worden, dass sie beim Schmelzen des Nelkenöls oder der Eugensäure mit Kalihydrat Protocatechusäure und Essigsäure erhalten haben. Die genannten Chemiker haben in ihrer Mittheilung einige Betrachtungen angestellt über den Zusammenhang der Eugensäure mit anderen Verbindungen, welche mich veranlassen, heute schon einige Betrachtungen über die Constitution des Nelkenöls nachzutragen.

H. und G. halten es für möglich, dass die Eugensäure zu der von Hlasiwetz und Barth entdeckten Ferulasäure in derselben Beziehung stehe, wie Essigsäure zu Oxalsäure. Danach müsste das Nelkenöl eine wirkliche einbasische Säure sein und die Gruppe C.O.OH enthalten, andererseits müsste die Ferulasäure eine zweibasische Säure sein und zweimal C.O.OH enthalten. Da aber nach ihrem ganzen Verhalten weder das Nelkenöl eine einbasische, noch die Ferulasäure eine zweibasische Säure sein kann, so müssen beide in einem andern Verhältniss zu einander stehen, wie Essigsäure zu Oxalsäure.

Soweit es die bis jetzt ermittelten Thatsachen gestatten, Schlüsse zu ziehen, glaube ich annehmen zu müssen, dass das Nelkenöl zu einem methylirten Styrol in derselben Beziehung steht, wie die Ferulasäure zur Zimmtsäure.

| Methylstyrol | Zimmtsäure | Nelkenöl | Ferulasäure |
| --- | --- | --- | --- |
| $C_6H_5$ | $C_6H_5$ | OH | OH |
| $\acute{C}H$ | $\acute{C}H$ | $C_6H_3OCH_3$ | $C_6H_3OCH_3$ |
| $\overset{\prime\prime}{C}H$ | $\overset{\prime\prime}{C}H$ | $\acute{C}H$ | $\acute{C}H$ |
| $\acute{C}H_3$ | $\acute{C}$.O.OH | $\overset{\prime\prime}{C}H$ | $\overset{\prime\prime}{C}H$ |
| | | $\acute{C}H_3$ | $\acute{C}$.O.OH |

Die nähere Begründung dieser Annahme wird theils von Herrn Curtze, theils von mir in einer später erscheinenden ausführlichen Abhandlung gegeben werden.

Ich will nur noch bemerken, dass nach dem, was ich oben mitgetheilt habe, das Anisöl zum Nelkenöl in einfacher Beziehung zu stehen scheint. Dies scheint sich noch zu bestätigen durch die in einer vorläufigen Notiz von Barth (diese Zeitschr. N. F. 2, 373) mitgetheilte Beobachtung, dass Paraoxybenzoësäure (Hydroxydracylsäure) in Protocatechusäure (Dihydroxydracylsäure) übergeführt werden kann.

---

**Ueber die Verarbeitung von Wachs.** Von Liès-Bodart. Aus Amerika werden grosse Mengen paraffinhaltigen Wachses importirt. Man löst je 20 Grm. desselben bei 100° in 50 Cc. Fuselöl und fügt 50 Cc. rauchende Schwefelsäure, die vorher mit dem halben Volumen Wasser vermischt und auch auf 100° erhitzt ist, hinzu. Man schüttelt einige Augenblicke um und bringt dann das Gefäss in kaltes Wasser. Man erhält auf diese Weise einen festen Kuchen und einen dicken Brei. Die festen Kuchen von 2 Operationen werden vereinigt, in der obigen Weise mit Fuselöl und Schwefelsäure behandelt und dasselbe Verhalten fünf Mal wiederholt. Der abgeschiedene Kuchen ist dann fast reiner Myricylalkohol. Um das wenige beigemengte ceratinsaure Amyl zu entfernen, erhitzt man den Kuchen in gewöhnlichem Alkohol, wobei sich der Myricylalkohol löst und ein schweres Oel (ceratinsaures Amyl?) zurückbleibt, das beim Erkalten eiförmig erstarrt. Dieser letztere Körper schmilzt bei 44°. Die alkoholische Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Brei von reinem, bei 86° schmelzenden Myricylalkohol. — Der bei Behandlung des Wachses mit Fuselöl und Schwefelsäure erhaltene Brei wird in viel Wasser gegossen. Die abgeschiedene feste Masse wird unter Wasser geschmolzen und dann mit Aether behandelt, wodurch das ceratinsaure und palmitinsaure Amyl, der Myricylalkohol aber fast gar nicht, gelöst werden. Die ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten eine halbflüssige Masse, die man bei einer Temperatur von 20° filtrirt. Das ablaufende Oel (palmitinsaures Amyl) erstarrt in der Kälte und schmilzt über 14°. — Die von der abgeschiedenen festen Masse abfiltrirte schwefelsaure Flüssigkeit scheint Myricyl-Schwefelsäure zu enthalten.

(Compt. rend. 62, 749.)

---

**Studien über den Theer von Aepfelträbern (marc de pommes) und einen neuen Farbstoff.** Von Gaston Tissandier. Im Jahre 1846 wurde von Gouverneur, de Butler und Eichelbrenner durch Destillation der Aepfelträber, der Rückstände von der Bereitung des Ciders, ein sehr hell leuchtendes Gas erhalten, welches augenblicklich in den Cidergegenden zur Erleuchtung der Fabriken vielfach benutzt wird. Der Verf.

hat die 3 Producte von der trocknen Destillation der Aepfelträber, das Gas, den Theer und das zur Reinigung des Gases dienende Waschwasser näher untersucht. Das Gas besteht fast ganz aus leichtem Kohlenwasserstoff, gemengt mit kleinen Mengen Acetylen, Benzoldämpfen und Spuren von Kohlenoxyd. Das Waschwasser enthält verschiedene empyreumatische Producte und eine ziemliche Quantität Essigsäure. Der Theer besitzt einen eigenthümlichen, dem Holzrauch ähnlichen Geruch, er ist gelb, wird an der Luft rasch schwarz, von dicker Consistenz, bei 80° vollständig flüssig. Bei der Destillation liefert er die im Steinkohlentheer enthaltenen Kohlenwasserstoffe, ausserdem Phenol, Creosot und ein schwarzes sprödes Harz, welches bei erhöhter Temperatur destillirt, Paraffinöle und ein sehr schönes Paraffin liefert. Erwärmt man den Theer gelinde mit dem gleichen Gewicht gewöhnlicher Salpetersäure, so tritt eine äusserst energische Reaction ein, es entwickeln sich Ströme von rothen Dämpfen und nach dem Aufbrausen, welches 25--30 Minuten andauert, scheidet sich an der Oberfläche ein röthliches breiartiges Product ab. Mit rauchender Salpetersäure ist die Reaction so heftig, dass der Theer sich entzündet und vollständige Verkohlung stattfindet. Die gelbe Flüssigkeit, welche beim Behandeln mit gewöhnlicher Salpetersäure erhalten wird, liefert beim Verdunsten Oxalsäure. Das breiförmige Product löst sich vollständig in Alkohol, in Ammoniak und theilweise wenigstens auch in Wasser. Die wässrige Lösung ist tief gelb gefärbt und kann direct und ohne Beizmittel zum Färben von Wolle und Seide benutzt werden. Je nach der Concentration erhält man die ganze Stufenleiter der Farbentöne vom Strohgelb bis zum Orange. Die wässrige Lösung hinterlässt beim Verdunsten den Farbstoff als ein amorphes, röthliches, in Wasser vollständig lösliches Pulver. Seine Zusammensetzung konnte noch nicht festgestellt werden, doch enthält es nur Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff, aber keinen Sauerstoff. Es reagirt weder sauer noch alkalisch. — Dieses neue Gelb wird seit einigen Monaten fabrikmässig gewonnen und kommt unter dem Namen „*jaune mandarine*“ im Handel vor.

(Bull. soc. chim. 5, 349. Mai 1866.)

---

**Wärmeleitung des Quecksilbers.** Von E. Gripon. Dieselbe wurde nach dem Verfahren von Despretz und dem Péclet bestimmt. In der Einheit Péclet's ausgedrückt ist dieselbe = 1,67 (Blei = 3,84). Demnach ist das Wärmeleitungsvermögen des Quecksilbers = 0,407 von dem des Bleis. Setzt man für Silber = 100, so ist das Leitungsvermögen des Quecksilbers = 3,54, d. h. grösser als das des Marmors und etwas grösser als das der Gaskohle. Da das Leitungsvermögen des Quecksilbers für Electricität = 1,80 ist (Silber = 100), so sieht man diese beiden Zahlen, nicht wie bei den festen Metallen, zusammen fallen. (Compt. rend. 63, 51.)

---

**Ueber Myelinformen** Von C. Neubauer[1]). Das Protagon ist zur Erzeugung der Myelinformen ganz überflüssig. Das Myelin als chemische Form existirt nicht. Bringt man auf das Objectgläschen eines Mikroskops ein kleines Tröpfchen reine oder schon gelb gewordene *Oelsäure*, bedeckt diese mit einem nicht zu kleinen Deckgläschen und lässt von der Seite Ammoniak zutreten, so zeigen sich sofort die schönsten Formen. Wendet man statt Oelsäure Olivenöl oder Mandelöl an, so entstehen mit Ammoniak dieselben Formen, allein langsamer und kleiner. Im letzten Falle bedarf man eine 300fache Vergrösserung, während bei reiner Oelsäure eine 80fache genügt. (Arch. f. path. Anat. 36, 303.)

---

**Verhalten des Albumins gegen Campher.** Von F. Monoyer Die Angabe Lightfoot's (Rép. chim. appl. 1863, 182), dass Albumin durch Campher gefällt wird, ist irrig. Wirft man einige Stücke Campher auf

---

1) Vergl. Beneke diese Zeitschr. N. F. 2, 381. B.

Wasser und giesst dann Eiweiss ins Wasser, so scheidet sich eine dünne Haut aus, das ist aber kein Eiweiss, sondern eine im Eiweiss enthaltene Membran. Serumalbumin wird auf diese Weise nicht gefällt. Es treten hier mechanische Wirkungen auf, ähnlich wie sie früher Melsens (Ann. chim. phys. [3]. 33, 170) beobachtete. (Bull. soc. chim. 5, 444.)

---

**Die Trennung des Kalks von der Magnesia** Von A. Chizynski. Da bei der gewöhnlich üblichen Methode der Trennung von Kalk und Magnesia leicht etwas Magnesia mit dem oxalsauren Kalk gefällt wird, empfiehlt der Verf. die schon länger bekannte und namentlich auch von Scheerer (Ann. Ch. Pharm. 110, 236) benutzte Trennungsmethode mit Schwefelsäure und Alkohol. Die Lösung, welche beide Körper als Chloride enthält, wird verdunstet und der Rückstand mit starkem (nicht absolutem) Alkohol versetzt, bis derselbe sich löst. Dann wird die Lösung in der Kälte mit einem geringen Ueberschuss von concentrirter Schwefelsäure versetzt, einige Stunden stehen gelassen, der Niederschlag abfiltrirt, erst mit absolutem Alkohol und später nach dem vollständigen Auswaschen der Säure, mit 35 – 40 proc. Alkohol vollständig ausgewaschen. Aus dem Filtrate wird nach Verjagung des Alkohols die Magnesia auf gewöhnliche Weise gefällt. Dieselbe Methode bewährte sich auch bei Gegenwart von Phosphorsäure. Aller Kalk wird als Gyps ausgefällt und alle Phosphorsäure und Magnesia geht ins Filtrat über. (Zeitschr. anal. Chem. 4, 348.)

---

**Ueber ein neues Reagenz auf Alkalimetalle (Phosphormolybdänsäure)** Von Debray. Die Phosphormolybdänsäurelösung bereitet der Verf. durch Erhitzen des gelben Ammoniaksalzes mit Königswasser bis zur Zerstörung des Ammoniaks. Man erhält so eine Lösung, welche beim Verdunsten krystallisirtes Phosphormolybdänsäurehydrat liefert. Diese Lösung fällt, ebenso wie die des Natronsalzes das Ammoniak und die natürlich vorkommenden Basen. Kali, Caesium-, Rubidium- und Thalliumoxyd werden aus sauren Lösungen durch Phosphormolybdänsäure (gleichgültig ob sie auf die eine oder andere Weise dargestellt ist) ebenfalls gefällt, Natron, Lithion und die andern Metalloxyde werden nicht gefällt. Lösungen von Anilin, Aethylamin und der Aethylenammoniake von Wurtz werden gleichfalls durch das Reagenz getrübt, die Lösung des Aethylenoxyds aber bleibt unverändert. Es scheinen demnach nur die organischen dem Ammoniak analog constituirten Basen durch diese Säure gefällt zu werden. Alle Niederschläge sind gelb und da sie sehr wenig löslich sind und nur wenig Alkali enthalten, liefert die Phosphormolybdänsäure ein sehr empfindliches Mittel zum Nachweis der alkalischen Basen. Man kann damit z. B. noch $^1/_{500}$ Kali in einigen Cubiccentimetern Lösung leicht nachweisen. Ueber die Constitution der Phosphormolybdänsäure und ihrer Salze will der Verf. Mittheilungen machen, sobald seine jetzigen Untersuchungen über das Molybdän und dessen Verbindungen beendigt sind.

(Bull. soc. chim. 5, 404. Juin 1866.)

---

**Zum Nachweis der Alkaloide.** Von Dragendorff. 1. *Jodwismuth-Jodkalium* fällt die Alkaloide in ähnlicher Weise wie Jod-Quecksilberkalium. Man löst sublimirtes Jodwismuth in concentrirter Jodkaliumlösung und versetzt die gesättigte Lösung mit dem gleichen Volumen einer concentrirten Jodkaliumlösung. Aus dem Niederschlag gewinnt man das Alkaloid durch Versetzen mit einem Alkali und Schütteln mit Benzol. — Aehnlich, doch nicht so befriedigend, waren die Versuche mit einer Lösung von *Jodantimon* in Jodkalium. Auch die Lösung der Doppelchloride des Iridiums und Rhodiums gab mit einigen Alkaloiden (Strychnin, Brucin) Niederschläge.

2. Zur *Abscheidung* der Alkaloide findet es der Verf. vortheilhaft, reines *Benzol* statt des häufig benutzten Amylalkohols anzuwenden

Zweckmässig schüttelt man schon den sauren Auszug des Alkaloids

mit Benzol durch. Die Reindarstellung des Alkaloids gelingt dann um so viel leichter. Scheidet sich die Benzolschicht nicht gut ab, so erwärmt man die Flüssigkeit oder setzt einige Tropfen Alkohol hinzu. Auf diese Weise hat der Verf. *Veratrin*, *Atropin*, *Aconitin*, *Chinin*, *Cinchonin*, *Chinidin*, *Codein*, *Narcotin*, *Thebain*, *Papaverin*, *Coniin* und *Nicotin* nachweisen können. *Veratrin* und *Physostigmin* gehen zum Theil schon aus der sauren Flüssigkeit beim Schütteln mit Benzol in Letzteres über. Vollständig erfolgt dieses bei *Caffein*, *Colchicin* und *Cubebin*. *Theobromin* ist in Benzin fast unlöslich, wird aber der nicht zu sauren Flüssigkeit durch Fuselöl vollständig entzogen. — *Curarin*, *Narcein* und *Berberin* gehen weder aus der alkalischen, noch aus der sauren wässrigen Lösung in das Benzol über. — *Morphin* und *Solanin* sind in Benzol fast unlöslich.

Das *Atropin* ist in höherer Temperatur nicht unerheblich flüchtig. Bei gerichtlich-chemischen Analysen ist daher anzurathen, falls das Alkaloid durch Fuselöl in bekannter Weise ausgezogen ist, das schliesslich abgeschiedene Atropin in Aether aufzunehmen.

(Pharm. Zeitschr. f. Russl. 5, 77.)

---

**Ueber die Löslichkeit einiger Salze.** Von J. G. Mulder. Die Löslichkeit wurde bei 0° und dem Siedepuncte der gesättigten Lösung bestimmt. Ausserdem bei derjenigen Temperatur, wo die Löslichkeit wieder abnimmt. Die Zahlen geben die *Atome* Wasser an, die zur Lösung von 1 Atom des wasserfreien Salzes erfordert werden.

| | Bei 0°. | Beim Siedep. der Lösung. | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Kochsalz | 18 | (109,7°) | 16 | | | |
| Chlorkalium | 29 | (107,7) | 13 | | | |
| Chlorbaryum | 37,4 | (104,1) | 19 | | | |
| Salpetersaurer Baryt | 290 | (101,9) | 41,7 | | | |
| Salmiak | 20 | (115) | 6,8 | | | |
| Salpetersaures Blei | 50 | (104,7) | 14 | | | |
| Schwefelsaures Kali | 114 | (102,3) | 36 | | | |
| Kobaltvitriol | 35,2 | (106,4) | 10 | | | |
| Nickelvitriol | 29,2 | (108,4) | 9,6 | | | |
| Kupfervitriol | 57,8 | (104) | 11,4 | | | |
| Schwefels. Magnesia | 24,8 | (108,4) | 8,6 | | | |
| Schwefels. Ammoniak | 10,4 | (108,9) | 6,8 | | | |
| Zinkvitriol | 20,3 | — | — | Bei 39° | 12,7 | |
| Jodkalium | 14,4 | (117) | 8,3 | | | |
| Chilisalpeter | 13 | (117,5) | 4,3 | | | |
| Kohlensaures Kali | 8,7 | (135) | 3,7 | 14° | 7 | (Abnehmend) |
| Kalisalpeter | 84,4 | (114,1) | 3,4 | | | |
| Kalialaun | 3 Proc. | (111,9) | 13,6 | 92,5° | 24 | (Schmelzp.) |
| Salpeters. Ammoniak | 97 Proc. | (164) | 2084 | | | |
| | | | | 37° | 32 | (Abnehmend) |
| Phosphors. Natron | 631 | (106,4) | 20 | 41° | 24 | (Schmelzp.) |
| Chlorcalcium | 12,4 | (179,5) | 1,9 | (33°) | 6 | (Schmelzp. u. Abnehm.) |
| Salpeters. Strontian | 30 | (107,9) | 11,4 | 31,3° | 13 | (Abnehm.) |
| Chlorstrontium | 20 | (118,8) | 7,6 | 66,5° | 10 | (Abnehm.) |
| Glaubersalz | 162 | (103,5) | 18,6 | 32,75° | 15,6 | (Abnehm.) |
| Soda | 83 | (105) | 13 | 32,5° | 10 | (Abnehm. u. Schmelzp.) |
| Schwefels. Mangan | 15,2 | (102,5) | 18 | 54° | 11 | (Abnehm.) |
| | | | | 63.5° | 13 | (Abnehm.) |
| Eisenvitriol | 107 | — | | 100° | 20 | |

(Arch. néerl. 1, 82.)

---

**Ueber den Einfluss der Alkalien auf den Polarisations-Effect des Rohrzuckers.** Von E. Sostmann. Anschliessend an die früheren Beobachtungen (d. Zeitschr. N. F. 2, 254) theilt der Verf. eine Reihe genauer Bestimmungen mit, über die Aenderung der Polarisation einer Zuckerlösung durch den Zusatz ätzender und kohlensaurer Alkalien.

| | In Lösungen mit 20–25 Proc. Zucker | In Lösung mit 10 Proc. Zucker | In Lösung mit 5 Proc. Zucker |
|---|---|---|---|
| | Theile Zucker | | |
| 1 Thl. *Natron* hebt den Polarisations-Effect von | 1,319—1,114 | 0,907 | 0,450 |
| 1 „ *Kali* „ „ | 0,915 | 0,650 | 0,426 |
| 1 „ *kohlens. Natron* „ „ | 0,254 | 0,093 | |
| 1 „ *kohlens. Kali* „ „ | 0,185 | 0,143 | |
| 1 Atom Natron hebt den „ „ | 41 | 28 | 14 |
| 1 „ Kali „ „ „ | 43 | 30 | 20 |
| 1 „ kohlens. Natron „ „ | 14 | 5 | |
| 1 „ kohlens. Kali „ „ | 13 | 10 | |

Für Alkalien gilt also nicht, was Bodenbender (d. Z. N. F. 2, 222) für die Erden fand, dass die Grösse der Polarisationsverminderung proportional der Menge des Kalkes sei. Bei den Alkalien ist dem Obigen zufolge die Concentration der Zuckerlösung von Einfluss. Wahrscheinlich indem hierbei verschiedene chemische Verbindungen entstehen, deren Zusammensetzung von dem Grade der Verdünnung abhängt.

Durch Uebersättigen mit Kohlensäure werden alle diese Verbindungen zersetzt und der Zucker erhält seine volle Polarisationsfähigkeit wieder, indem doppelt kohlensaure Alkalien entstehen, welche, wie directe Versuche bewiesen haben, die Rechtsdrehung des Zuckers nicht vermindern.

(Zeitschr. f. Zuckerind. 16, 272.)

---

**Bestimmungen des Chlors in organischen Substanzen** Von C. M. Warren. Nach dem vom Verf. beschriebenen Verfahren der organischen Analyse (Zeitsch. anal. Chem. 3, 272) lässt sich auch das Chlor in *einer* Analyse bestimmen. Man verfährt genau wie bei der Bestimmung des Schwefels (d. Z. N. F. 2, 156) angegeben, nur füllt man das eine Ende des Rohrs nicht mit Bleihyperoxyd, sondern mit einem Gemenge von einigen Gramm Kupferoxyd und Asbest. Das Kupferoxyd bereitet man sich dazu durch Fällen mit Kali und Glühen des Niederschlages über der Gaslampe. Nach beendeter Verbrennung bringt man das chlorhaltige Kupferoxyd in verdünnte Salpetersäure und fällt mit Silberlösung. Die Kupferoxydschicht darf nicht über 250° erhitzt werden. Man erreicht dieses, indem man die betreffende Stelle des Verbrennungsrohrs mit einem aus Eisenblech gefertigten Luftbad umgiebt, das durch eine Gaslampe auf die bestimmte Temperatur erhitzt wird. — Für sich im Luftstrome erhitzt, verliert das Chlorkupfer bei 243° noch kein Chlor, dagegen schon merklich bei 250° und ziemlich viel bei 267°. Legt man aber hinter das Chlorkupfer eine Schicht Kupferoxyd, so wird selbst bei 350° kein Chlor verflüchtigt, da alles Chlor vom Kupferoxyd gebunden wird[1]). — Versuche mit Bleioxyd und Zinkoxyd an der Stelle von Kupferoxyd gaben keine befriedigenden Resultate.

(Proceed. amer. acad. 1866, 84.)

1) Das Verfahren wird sich erheblich vereinfachen lassen, wenn man zur Absorption des Chlors, dem trefflichen Vorschlage Kraut's (Zeitschr. anal. Ch. 2, 242) folgend, ein Silberblech anwendet. B.

# Ueber die wichtigsten Orseilleflechten und ihre Chromogene.

Von O. Hesse.

(Ann. Ch. Pharm. 139, 22.)

Die unter den Namen Lima, Angola, Mozambique, Zanzibar und Ceylon in den Handel kommenden Flechten sind Roccella fuciformis, die vom Cap vert und den Capverdischen Inseln sind Rocc. tinctoria. Die erstere enthält nur Erythrin, während die letztere als Chromogen die Lecanorsäure enthält. Ob die Flechte, in welcher Menschutkin und Lamparter (diese Zeitschr. N. F. 1, 112 u. 434) kein Erythrin, sondern das Beta-Erythrin fanden, wirklich Rocc. fuciformis war, bezweifelt der Verf.

*Lecanorsäure.* Die Darstellung dieser Säure gelingt am besten durch Extraction der Flechte mit Aether. Nach dem Abdestilliren des Aethers bleibt ein grünlich-weisser krystallinischer Rückstand, den man in Kalkmilch aufnimmt. Nach dem Filtriren wird die Lösung mit Schwefelsäure gefällt und der mit Wasser ausgewaschene Niederschlag mit heissem Alkohol ausgezogen. Weniger vortheilhaft ist die bekannte Extraction der Flechte mit Kalkmilch. In beiden Fällen muss die Säure mit einer zur Lösung der ganzen Masse ungenügenden Menge Aether behandelt werden, wodurch eine schwerlösliche Substanz abgeschieden wird. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand nochmals in heissem Alkohol gelöst. Bei 100° getrocknet ist die Lecanorsäure nach der Formel $\Theta_{16}H_{14}\Theta_7$ zusammengesetzt, sie krystallisirt mit 1 Mol. $H_2\Theta$, aber dieses entweicht leicht bei 100°. Diese Formel findet ihre Stütze in der Menge Kohlensäure, welche die Säure beim Kochen mit Barytwasser verliert. Es ist nicht zu befürchten, dass sich, wie de Luynes angiebt, dabei eine Verbindung von Baryt mit Orcin in wechselnden Mengen abscheidet, denn eine derartige Verbindung existirt nicht. Eine Lösung von Orcin in Barytwasser wird weder in verdünnter noch in concentrirter Lösung beim Kochen gefällt[1]). Die Lecanorsäure besitzt die von Schunck angegebenen Eigenschaften, nur ist sie leichter löslich in Aether (in 24 Thln. bei 20°, Schunck fand in 80 Thln. bei 15,5°). Sie schmilzt bei 153° (corr.) zu einer farblosen Flüssigkeit, die sich bald unter Kohlensäureentwicklung zersetzt. Wird sie in Barytwasser gelöst und durch diese Lösung Kohlensäure geleitet, so entsteht eine vollkommen neutrale Lösung von lecanorsaurem Baryt, die sich längere Zeit hält. Auf diese Weise kann die Lecanorsäure vom Erythrin getrennt werden. Kocht man die wässrige Lösung von lecanorsaurem

1) Wir glauben, dass diese Versuche den Verf. nicht berechtigen können, die von de Luynes analysirte Verbindung (s. diese Zeitsch. N. F. 1, 739) als nicht existirend hinzustellen. De Luynes hat dieselbe augenscheinlich durch Ausfällen mit Alkohol dargestellt. F.

Baryt mit einem Ueberschuss von Baryt nur so lange, bis darin Salzsäure eben keinen gelatinösen Niederschlag mehr erzeugt, so scheiden sich beim Erkalten Krystalle von Orsellinsäure ab.

*Dibromlecanorsäure* $C_{16}H_{12}Br_2O_7$. Die ätherische Lecanorsäurelösung wird so lange mit einer ätherischen Bromlösung in kleinen Portionen versetzt, bis das Brom nur schwierig absorbirt wird, darauf der Aether verdunstet, der Rückstand mit Wasser gewaschen und aus heissem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. — Weisse Prismen, unlöslich in Wasser, schwerer löslich in Alkohol und Aether als die Lecanorsäure. Die alkoholische, sauer reagirende Lösung wird durch Eisenchlorid purpurviolett, durch Chlorkalk blutroth gefärbt. Mit Barytwasser im Ueberschuss gekocht entsteht ausser kohlensaurem Baryt und Brombaryum eine gelbe unlösliche Substanz. Die Säure schmilzt bei 179° (corr.) und entwickelt bei dieser Temperatur schon Kohlensäure.

*Tetrabromlecanorsäure* entsteht auf tropfenweisen Zusatz von Brom zu der ätherischen Lecanorsäurelösung als gelber Niederschlag. Man verdunstet den Aether, wenn das Brom nicht mehr absorbirt wird, wäscht den harzigen Rückstand mit Wasser und verdünntem Alkohol und krystallisirt aus heissem Alkohol um. Blassgelbe, bei ungefähr 157° schmelzende Prismen, leicht löslich in Alkohol, Aether, Ammoniak und Barytwasser. Aus letztern beiden Lösungen fällt Salzsäure ein gelbliches Oel. Die alkoholische Lösung reagirt sauer und verhält sich zu Eisenchlorid und Chlorkalk wie die Lecanorsäure. Beim Kochen mit Barytwasser bildet sich Brombaryum, kohlensaurer Baryt und eine gelbe harzige Substanz. Der Verf. scheint diese Säure nicht analysirt, sondern ihre Formel nur aus der Menge von kohlensaurem Baryt abgeleitet zu haben, welche sich beim Kochen mit Barytwasser bildet.

*Erythrin.* Es kann am besten aus der Flechte, nach dem Verfahren von Stenhouse, mit Kalkmilch abgeschieden werden, nur muss man, vor der Fällung durch Salz- oder Schwefelsäure, sich durch einen Präliminarversuch die Ueberzeugung verschaffen, dass durch Kohlensäure auch alles Chromogen gefällt werde. Häufig ist nämlich der Rocc. fuciformis eine andere, der Rocc. tinct. sehr ähnliche Flechte beigemengt, deren Chromogen durch Kohlensäure nicht gefällt wird. In diesem Falle muss das Erythrin durch Kohlensäure abgeschieden werden. Die Analysen des Verf. stimmten mit der in neuerer Zeit für das Erythrin allgemein angenommenen Formel $C_{20}H_{22}O_{10}$ gut überein. Das lufttrockene Erythrin enthält noch $1\frac{1}{2}$ Mol. $H_2O$, welches theilweise schon im Exsiccator entweicht. Für das Bleisalz ergiebt sich dann die Formel $C_{20}H_{19}Pb_3O_{10} + 1\frac{1}{2}H_2O$ (vergl. Lamparter diese Zeitschr. N. F. 1, 434) und für das Bromerythrin die Formel $C_{20}H_{19}Br_3O_{10} + 1\frac{1}{2}H_2O$. In Betreff seiner früheren Angaben, dass das Erythrin beim Behandeln mit Salzsäure, Kali- oder Natronlauge eine Veränderung erleide und dann bei 137° lebhaft Kohlensäure entwickele, bemerkt der Verf. jetzt, dass Spuren fremder Substanzen nicht

nur dieses abnorme Verhalten bedingen, sondern auch veranlassen können, dass das Erythrin bei viel niederer Temperatur schmelze und beispielsweise sich genau wie Lamparter's Beta-Erythrin verhalte, d. i. bei 115° schmelze und zugleich Kohlensäure entwickele. — Beim Kochen des Erythrins mit Alkohol entsteht bekanntlich Orsellinsäureäther und Pikroerythrin, daneben findet aber, bedingt durch den Wassergehalt des Alkohols, eine zweite Zersetzung nach der Gleichung

$$C_{20}H_{22}O_{10} + H_2O = C_{12}H_{16}O_7 + C_7H_8O_2 + CO_2$$

statt. Nur bei Anwendung von absolutem Alkohol erhält man deshalb annähernd die berechnete Menge Aether. Die Zersetzung findet übrigens schon bei 50° statt. Beim Kochen mit Amylalkohol entsteht nicht, wie Stenhouse angiebt, eine harzige Masse[1]), sondern es bilden sich zwei hübsch krystallisirende Substanzen, Pikroerythrin und orsellinsaures Amyl.

*Pikroerythrin* erhält man besonders leicht und sogleich rein bei mehrstündigem Kochen von Erythrin mit Amylalkohol. Man destillirt einen Theil des Amylalkohols ab, giesst den Retorteninhalt in Wasser und erhitzt dieses im Wasserbade so lange, bis die Dämpfe nicht mehr nach Amylalkohol riechen. Es scheidet sich ein zu Boden sinkendes fast farbloses Oel ab, welches wesentlich orsellinsaures Amyl ist. Man lässt auf 40° erkalten und filtrirt durch ein befeuchtetes Filtrum. Das farblose Filtrat scheidet bei nicht zu starker Verdünnung, alsbald das Pikroerythrin in weissen, seideglänzenden Prismen ab, die vollkommen rein sind. Aus Wasser krystallisirt hat es die Formel $C_{12}H_{16}O_7 + 3H_2O$. Beim Kochen mit starkem Alkohol wird es nicht angegriffen.

*Orsellinsäure.* Erythrin wird mit Barytwasser im Wasserbade allmälig so weit erhitzt, dass sich kohlensaurer Baryt abscheidet und nun in kurzen Zwischenräumen einige Tropfen der Lösung mit Salzsäure versetzt. Sobald kein gallertartiger Niederschlag mehr entsteht, wird die Lösung mit überschüssiger Salzsäure versetzt, worauf bald die Ausscheidung der Orsellinsäure erfolgt. Sie schmilzt bei 176° und zersetzt sich bei dieser Temperatur theilweise in Kohlensäure und Orcin. In Aether löst sie sich sehr leicht (in 4,5 Thln. bei 20°). Beim Kochen mit absolutem Alkohol zerlegt sie sich, ähnlich wie beim Kochen mit Wasser in Kohlensäure und Orcin.

*Orsellinsaures Amyl* $C_8H_7(C_5H_{11})O_4$. Das bei der Darstellung des Pikroerythrins auf dem Filrum bleibende Oel erstarrt nach kurzer Zeit, oft nach wenigen Minuten. Man presst gut ab, löst den Rückstand in Aether, behandelt diese Lösung mit Sodalösung, entfärbt die davon getrennte ätherische Lösung mit Thierkohle und verdunstet. — Weisse, glasglänzende, in Aether, Alkohol und Amylalkohol leicht lös-

1) Stenhouse (Ann. Ch. Pharm. 125, 356) sagt: „Es blieb ein Rückstand, welcher beim Stehen eine *krystallinische* Masse gab, die ich jedoch nicht ganz frei von harzartiger Substanz erhalten konnte. *Sie bildet glatte, stark glänzende Krystalle.* Es ist höchst wahrscheinlich, dass dieser Körper orsellinsaures Amyl ist.“ Die scharfen Ausfälle des Verf.'s gegen andere Chemiker erscheinen ganz ungerechtfertigt. F.

liche Prismen, in kaltem Wasser nicht, in siedendem spurweise löslich. Die alkoholische, neutral reagirende Lösung wird durch Eisenchlorid purpurviolett, durch Chlorkalk blutroth gefärbt. In Ammoniak löst sich der Aether und wird durch Salzsäure als bald erstarrendes Oel wieder gefällt. Auch in Sodalösung ist er löslich, aber schwieriger als der Aethyläther. Bleizucker giebt in der alkoholischen Lösung keinen Niederschlag. Beim Kochen mit Barytwasser zersetzt er sich nach der Gleichung

$$C_{13}H_{18}O_4 + H_2O = CO_2 + C_7H_8O_2 + C_5H_{12}O.$$

Er schmilzt bei 76° (corr.), erstarrt bei etwa 68° wieder und destillirt bei höherer Temperatur unverändert.

*Dibromorsellinsäure* $C_8H_6Br_2O_4$. Bei der Einwirkung von überflüssigem Brom auf Orsellinsäure erhielt der Verf. früher Tribromorcin. Versetzt man aber die ätherische Lösung mit ätherischer Bromlösung in kleinen Portionen, bis das Brom nur äusserst langsam absorbirt wird und verdunstet dann, so bleibt Dibromorsellinsäure in Krystallen zurück, die durch Waschen mit Wasser und mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol mit Thierkohle gereinigt werden können. — Kleine, weisse Prismen, schwerlöslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Ammoniak und Barytwasser. Die Lösung in Basen liefert beim Erhitzen unter Bildung von Carbonat eine gelbe Substanz, während beim Kochen mit reinem Wasser nur Kohlensäure entweicht und eine Säure entsteht, die in hübschen farblosen Krystallen anschiesst (Dibromorcin?). Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid prachtvoll dunkelblau, von Chlorkalk blutroth gefärbt. Mit Bleizucker entsteht ein weisser, amorpher, in verdünnter Essigsäure schwer löslicher Niederschlag. Salpetersaures Silber bewirkt erst nach längerem Kochen Abscheidung von Bromsilber, auf Zusatz von Salpetersäure aber sofort. Die Säure zersetzt sich, bevor sie schmilzt. Der Aether dieser Säure entsteht, wie der Verf. früher gefunden hat, beim Behandeln von orsellinsaurem Aethyl mit Brom. Kocht man diesen Aether mit Baryt, so scheidet sich kohlensaurer Baryt ab und Alkohol entweicht, aber man erhält kein Dibromorcin, denn dieses zersetzt sich weiter in Bromwasserstoff und eine rothe Harzsäure (Dioxyorcin?), die in Ammoniak mit bräunlich-rother Farbe löslich ist.

*Dibromorsellinsaures Amyl* $C_8H_5(C_5H_{11})Br_2O_8$, wird aus dem Amyläther in ähnlicher Weise dargestellt, wie die gebromte Säure aus der Orsellinsäure. Beim Verdunsten des Aethers erhält man lange Prismen, die durch Abpressen zwischen Fliesspapier und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt werden können. Der Aether schmilzt bei 73,8° (corr.) und erstarrt bei etwa 47° wieder. Er ist unlöslich in kochendem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Ammoniak. Die alkoholische Lösung reagirt neutral, giebt aber mit Bleizucker einen weissen amorphen, in Alkohol unlöslichen Niederschlag, der nach der Formel $C_{13}H_{16}Br_2O_4,PbO$ zusammengesetzt zu sein scheint. Gegen Eisenchlorid und Chlorkalk verhält sich dieser Aether genau so, wie der nicht gebromte Aether.

# Ueber die Isobuttersäure und den Pseudopropyl-Aethyläther.

Von W. Morkownikoff[1]).

(Ann. Ch. Pharm. 138, 361.)

Der Siedepunct der Isobuttersäure liegt bei 153,5—154,5° (corr.), das spec. Gewicht ist: 0,9598 bei 0°, 0,9208 bei 50°, 0,8965 bei 100°, der Ausdehnungscoëfficient für 50° 1,0546, für 100° 1,1166.

*Isobuttersaures Kali* bleibt beim Abdampfen der Lösung als blumenkohlartige Masse zurück, welche in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und an der Luft zerfliesslich ist. Das *Natronsalz* ist dem Kalisalz ähnlich. Das *Kalksalz* ($\text{Ca}, (\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$) und das *Silbersalz* wurden schon früher beschrieben. Das *Barytsalz* ist in Alkohol und Wasser leicht löslich und krystallisirt schwer in kleinen prismatischen Krystallen. Das *Magnesiasalz* bildet weisse, glänzende, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Blättchen, die beim Abdampfen ihrer Lösung und beim Trocknen einen Theil ihrer Säure verlieren. Das *Bleisalz* krystallisirt in schönen rhombischen Tafeln, die wasserfrei sind, sich in 11 Thln. Wasser von 16° auflösen und in kochendem Wasser zuerst zu einem klaren Oel schmelzen. Das Bleisalz der Gährungsbuttersäure krystallisirt nicht aus heisser Lösung, sondern scheidet sich beim Erkalten in öligen Tropfen ab, die sich am Boden des Gefässes als eine zähe klebrige Masse ansammeln und in diesem Zustande viele Wochen lang bleiben. Das *Kupfersalz* ist ein blaugrüner Niederschlag, der im Wasser etwas, in Alkohol aber ziemlich leicht löslich ist. Es krystallisirt in dunkelgrünen Prismen. *Quecksilbersalze.* Frisch gefälltes gelbes Quecksilberoxyd löst sich in der heissen verdünnten Säure. Beim Verdunsten im Wasserbade setzt sich ein Gemenge von basischem Oxyd- und Oxydulsalz als ein rothgelbes, krystallinisches Pulver ab. Beim weiteren Verdunsten über Schwefelsäure bilden sich kugelförmige Gruppen von Krystallnadeln zugleich mit einem pulverigen basischen Salz. Das *Oxydulsalz* ist ein weisser krystallinischer Niederschlag, der durch Schütteln grau wird, durch Kochen mit Wasser sich schwärzt und nur zum Theil in Lösung geht, aus welcher verfilzte weisse Nadeln krystallisiren, die mit Wasser benetzt, plötzlich in basisches gelbes Salz übergehen. Das gährungsbuttersaure Salz ist in kochendem Wasser leicht löslich, wird dabei nur schwach grau und die aus heisser Lösung gebildeten moosartigen Krystalle verändern sich nicht so leicht mit Wasser. Den *isobuttersauren Aethyläther* erhält man am leichtesten durch Destillation des Kalisalzes mit Weingeist und Schwefelsäure. Es siedet bei 110° (nicht corr.), hat bei 0° das spec. Gewicht 0,8893 und ist in Wasser wenig, in Alkohol in jedem Verhältniss löslich.

*Pseudopropyl-Aethyläther* $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\text{C}_3\text{H}_7$. Dieser Aether entsteht

---

1) Ergänzung zu der Abhandlung diese Zeitschr. N. F. 1, 107.

bei der Reaction des Pseudojodpropyls auf Cyankalium in alkoholischer Lösung als Nebenproduct. Der erste Theil des Destillats des rohen Cyanpseudopropyls, der bis 65° übergeht, besteht aus Blausäure, Jodpseudopropyl, Alkohol, etwas Cyanpseudopropyl und einer Flüssigkeit, welche durch Verdünnung mit Wasser als eine leichte Schicht abgeschieden wird. Man erwärmt dieselbe einige Zeit mit Aetzkali am aufsteigenden Kühler, destillirt dann ab, schüttelt, um den unangenehmen Geruch zu entfernen, mit verdünnter Salzsäure, wäscht mit Sodalösung und trocknet über Chlorcalcium und mit metallischem Natrium. Dieser Aether bildet sich durch Einwirkung des Jodpseudopropyls auf den als Lösungsmittel angewandten Alkohol nach der Gleichung:

$$C_2H_6\Theta + C_3H_7J = C_2H_5\Theta, C_3H_7 + HJ$$

und entsteht um so leichter, je concentrirter der Alkohol ist. Er bildet eine leichte farblose Flüssigkeit von 0,7447 spec. Gew. bei 0°, welche bei 54—55° siedet, dem Aethyläther ähnlich riecht und mit leuchtender Flamme brennt. Starke Salpetersäure wirkt in der Kälte sehr energisch darauf ein. Mit Brom entsteht unter starker Einwirkung eine in Wasser untersinkende, bromhaltige Flüssigkeit.

---

# Ueber die Isomorphie der Lithionsalze mit den Kali- und Natronsalzen.

Von C. Rammelsberg.

(Pogg. Ann. 128, 311.)

Der Verf. hat die hier anzuführenden Salze einer ausführlichen chemischen und vorzüglich krystallographischen Messung unterworfen. Wir können hier nur den chemischen Theil wiedergeben. 1. erhielt der Verf. aus den gemeinsamen Lösungen der entsprechenden Salze ein sechsgliedriges Salz: $\left.\begin{matrix}K_2\\ S\Theta_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 \,.\, \left.\begin{matrix}Li_2\\ S\Theta_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 = \left.\begin{matrix}K\\ Li\\ S\Theta_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$ später bildeten sich in der Lauge Krystalle von folgender Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix}K_2\\ Li_8\\ (S\Theta_2)_5\end{matrix}\right\}\Theta_{10} + 5$ aq. 2. sechsgliedrige Krystalle von der Formel $\left.\begin{matrix}Na_3\\ Li\\ 2S\Theta_2\end{matrix}\right\}\Theta_4 + 6$ aq. u. $\left.\begin{matrix}Na_4\\ Li_2\\ 3S\Theta_2\end{matrix}\right\}\Theta_6 + 9$ aq. u. ferner $\left.\begin{matrix}Na_2\\ Li_8\\ (S\Theta_2)_5\end{matrix}\right\}\Theta_{10} + 5$ aq.

*Unterschwefelsaures Lithion* $\left.\begin{matrix}Li_2\\ 2S\Theta_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 + 2$ aq. wird erhalten, wenn man unterschwefelsauren Baryt durch schwefelsaures Lithion zersetzt. Die Krystalle sind zweigliedrig, wasseranziehend, leicht lös-

lich und hinterlassen nach dem Glühen schwefelsaures Lithion. Dies Salz ist isomorph mit dem entsprechenden Natronsalz.

*Chromsaures Lithion* $\left.\begin{matrix}\mathrm{Li_2}\\ \mathrm{Cr\Theta_2}\end{matrix}\right\}\Theta_2 + 2$ aq. entsteht durch Sättigen von Chromsäure mit kohlensaurem Lithion in ansehnlichen rothbraunen durchsichtigen zerfliesslichen Krystallen des zweigliedrigen Systems.

*Dichromsaures Lithion* $\mathrm{Li_2Cr_2\Theta_7} + 2$ aq. Durch Zusatz von Chromsäure oder Salpetersäure zum vorigen erhalten, schiesst es aus der syrupdicken Flüssigkeit in braunschwarzen zerfliesslichen Krystallen mit theils gekrümmten Flächen an.

*Chromsaures Ammoniak-Lithion* $\left.\begin{matrix}\mathrm{Li}\\ \mathrm{NH_3}\\ \mathrm{Cr\Theta_2}\end{matrix}\right\}\Theta_2 + 2$ aq. entsteht durch Uebersättigung einer Auflösung des vorigen mit Ammoniak und bildet gelbbraune, feine, nicht zerfliessliche Nadeln.

*Arsensaures Lithion* $2\left.\begin{matrix}\mathrm{Li_3}\\ \mathrm{As\Theta}\end{matrix}\right\}\Theta_3 +$ aq. Bildet sich, wenn man in Arsensäure kohlensaures Lithion einträgt, bis die Flüssigkeit nicht mehr sauer ist. Dampft man dann sehr stark ab, so erstarrt sie krystallinisch und giebt mit Ammoniak einen Niederschlag von arsensaurem Lithion, der frei von Ammoniak ist, während in der Flüssigkeit fast kein Lithion bleibt.

*Saures arsensaures Lithion* $2\left.\begin{matrix}\mathrm{H_2}\\ \mathrm{Li}\\ \mathrm{As\Theta}\end{matrix}\right\}\Theta_3 + 3$ aq. entsteht, wenn man eine Auflösung des vorigen mit freier Arsensäure abdampft. Es bildet durchsichtige, wie es scheint, rhombische Prismen. Sie werden von Wasser in das vorige Salz und in freie Säure zersetzt.

*Molybdänsaures Lithion* $5\left.\begin{matrix}\mathrm{Li_2}\\ \mathrm{Mo}\end{matrix}\right\}\Theta_4 + 2$ aq. wird erhalten durch Erhitzen von Molybdänsäure mit kohlensaurem Lithion und Wasser. Es bildet kleine Warzen, die luftbeständig und ziemlich leicht löslich sind.

---

## Ueber das Selenbromür.

Von R. Schneider.

(Pogg. Ann. 128, 327.)

Da über die Verbindungen von Brom und Selen nur unvollständige Angaben Serullas (Ann. chim. phys. 35, 349) vorliegen, hat der Verf. diese Verbindungen genauer untersucht.

*Selenbromür* SeBr entsteht durch Vereinigung von Selenstücken (die man mit Schwefelkohlenstoff übergiessen kann) und Brom in dem richtigen Verhältniss unter starker Erhitzung. Oder wenn man Selen-

bromid mit Selen behandelt. Das Selenbromür ist eine dicke, sehr dunkelbluthrothe Flüssigkeit vom spec. Gew. 3,604 bei 15°. Es hat einen unangenehmen Geruch und färbt die Haut dauernd rothbraun. Mit Feuchtigkeit zersetzt es sich in Bromwasserstoff, Selen und selenige Säure. In Wasser sinkt es unter und giebt: $4SeBr + 2H_2\Theta = 3Se + Se\Theta + 4HBr$. In Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Bromäthyl und Jodäthyl ist es löslich, mit dem letzteren bildet es aber nach einiger Zeit, besonders beim Erwärmen, SeJ und Bromäthyl. Mit wasserfreiem Alkohol giebt es: $4SeBr = 3Se + SeBr_4$, das Selen wirkt aber auf das unzersetzte Bromür ein und bildet eine feste Masse. Vollständig ist die Zersetzung, wenn man das Bromür mit Schwefelkohlenstoff mischt. Aehnlich verhält sich Benzol. Wässriges Kali und Ammoniak zersetzen das Selenbromür langsam, schneller, wenn Schwefelammonium zugemischt wird, aus dieser Lösung fällt Salzsäure Zweifachschwefelselen. Das Selenbromür löst Selen, Schwefelkohlenstoff zieht aus dieser Lösung wesentlich nur Selenbromür aus und Selen bleibt zurück. Selenbromidhaltiges Selenbromür giebt bei 80° ein krystallisirtes Sublimat, reines nicht. Selenbromür destillirt zerfällt in zuerst übergehendes Selenbromid, dann geht bei 225—230° Selenbromür über und zurück bleibt Selen. Mit Brom giebt das Bromür das schön krystallisirende Bromid, war das Bromür aber mit Schwefelkohlenstroff vermischt, so entsteht ein gelbes Pulver, das die Bestandtheile des Schwefelkohlenstoffs und des Bromids zu enthalten scheint. Zur Analyse wurde das Bromür mit Schwefelkohlenstoff verdünnt und durch (80 %) Weingeist zersetzt, das abgeschiedene Selen abfiltrirt, der Schwefelwasserstoff mit schwefelsaurem Eisenoxyd entfernt und das Brom mit salpetersaurem Silber gefällt.

---

## Zur Kenntniss des Xylols.

Von A. Vollrath.

Die Beobachtungen von Beilstein und Geitner (d. Z. N. F. 2, 17) über das verschiedene Verhalten des *Toluols* gegen Chlor liessen es wünschenswerth erscheinen, das Verhalten des *Xylols* in gleicher Weise zu untersuchen. Auf Veranlassung des Herrn Prof. Beilstein habe ich diese Versuche unternommen und bin zu völlig übereinstimmenden Resultaten gekommen.

*Monochlorxylol* $\text{Є}_6H_3Cl(\text{Є}H_3)_2$ wurde erhalten durch Einleiten von Chlor in mit etwas Jod versetztes Xylol. Es ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 183—184° siedet und in Wasser untersinkt. Diese Verbindung entspricht vollständig dem analog dargestellten *Chlortoluol* und zeichnet sich durch dieselbe Indifferenz aus.

*Parachlortoluylsäure* $\text{Є}_6H_3Cl(\text{Є}H_3)(\text{Є}\Theta H\Theta)$. Oxydirt man *Clorxylol* mit Chromsäure, so geht es leicht in Para-Chlortoluylsäure über

(vgl. Kreusler, d. Z. N. F. 2, 372). Die Säure krystallisirt in feinen kleinen Nadeln, schmilzt bei 203° und ist in heissem Wasser äusserst schwer löslich. — Auch hier entsteht, wie bei der Paranitrotoluylsäure (d. Z. N. F. 2, 370) keine der Terephtalsäure entsprechende Säure.

Das *Calciumsalz* $(C_8H_6ClO_2)_2Ca + 3H_2O$ bildet leicht in Wasser lösliche, feine Nadeln.

Das *Bariumsalz* $(C_8H_6ClO_2)_2Ba + 3H_2O$ ist ebenfalls leicht in Wasser löslich und krystallisirt wie das Calciumsalz.

*Chlortolyl* $C_6H_4(CH_3)(CH_2Cl)$. Leitet man in siedendes Xylol Chlor, so erhält man das bei 193° siedende Chlortolyl, eine ölartige Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, die als die Chlorverbindung des Tolylalkohols angesehen werden kann. Diese Verbindung entspricht dem aus dem Toluol analog dargestellten Chlorbenzyl und giebt wie dieses leicht sein Chlor ab.

*Alphaxylylsäure* $.C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_2.CO.HO.\end{matrix}\right.$ Kocht man Chlortolyl unter Zusatz von Weingeist mit Cyankalium und hierauf mit Kalihydrat, so scheidet dann Salzsäure diese Säure ab, die zur Reinigung mit Kalkmilch gekocht wurde. Die *a*-Xylylsäure krystallisirt in breiten atlasglänzenden Nadeln, schmilzt bei 42° und ist in Wasser sehr leicht löslich.

Das *Calciumsalz* $(C_9H_9O_2)_2Ca + 4H_2O$. Leicht in Wasser lösliche, dem benzoësaurem Kalk sehr ähnliche Nadeln.

*Essigsaures Tolyl* $C_2H_3O_2C_8H_9$ wird durch Kochen von Chlortolyl mit essigsaurem Kali oder besser essigsaurem Silberoxyd erhalten. Sehr angenehm riechende, bei 226° siedende Flüssigkeit, aus der man mit alkoholischer Kalilösung den Tolylalkohol darstellen kann.

*Tolyl* $\left.\begin{matrix}C_8H_9\\C_8H_9\end{matrix}\right\}$. Erhalten durch Einwirkung von Natrium auf *Chlortolyl*. Bei 296° siedende Flüssigkeit, von dicker ölartiger Consistenz.

Sowohl eine alkoholische Lösung von *Schwefelkalium*, als auch eine solche von *Schwefelkalium-Schwefelwasserstoff* wirkt sehr heftig auf Chlortolyl. Die entstandenen Verbindungen, in dem einen Falle *Tolylsulfür* $\left.\begin{matrix}C_8H_9\\C_8H_9\end{matrix}\right\}S$, in dem andern *Tolylsulfhydrat* $\left.\begin{matrix}C_8H_9\\H\end{matrix}\right\}S$, sind höchst unangenehm riechende Flüssigkeiten, von denen die erste mit Metalllösungen keine Niederschläge giebt. Das Tolylsulfhydrat giebt mit alkoholischen Lösungen von *Sublimat* einen weissen voluminösen, mit *essigsaurem Blei* einen gelben Niederschlag.

Ich benutze die Gelegenheit, um anhangsweise ein Paar Derivate der *Toluylsäure* zu beschreiben. Das *Amid der Toluylsäure* wird durch Einwirkung des Chlorids auf Ammoniak erhalten. Es krystallisirt in langen feinen Nadeln und schmilzt bei 155°

*Nitril der Toluylsäure.* Aus dem Amid mit $PCl_5$ erhalten, ölartige Flüssigkeit, die bei 215° siedet.

# Untersuchungen über die Milchsäurereihe.

Von E. Frankland u. B. F. Duppa.

(Phil. Trans. 1866, 309).

Die Verf. stellen ihre in vereinzelten Mittheilungen erhaltenen Beobachtungen über die Synthese der Säuren der Milchsäurereihe zusammen (vgl. Ann. Ch. Pharm. 125, 109; 133, 80; d. Zeitschr. N. F. 1, 482 u. 568).

Um den zu ihren Versuchen vielfach benutzten *Oxaläther* rasch in grossen Mengen darstellen zu können, brachten die Verf. 3 Pfund bei 100° völlig getrockneter Oxalsäure mit 2 Pfund absolutem Alkohol in einer geräumigen Retorte zusammen und erhitzten Letztere sehr langsam in einem Oelbade auf 100°. Es fängt dann Wasser an überzugehen und sobald die Temperatur auf 105° gestiegen ist, leitet man einen ununterbrochenen Strom von absolutem Alkohol auf den Boden der Retorte, so dass in der Stunde etwa 80 Grm. Alkohol eingeführt werden. Man erhöht nun sehr langsam die Temperatur auf 125—130° und regelt das Zuströmen des Alkoholdampfes so, dass kein Alkohol überdestillirt, aber auch die Temperatur nicht so hoch steigt, dass sich Gase entwickeln. Man kann dann in 12 Stunden 2 Pfund Alkohol einführen. Zuletzt wird der gebildete Aether abdestillirt. Das zuerst Uebergehende enthält Ameisenäther und liefert bei der Rectification noch viel Oxaläther. Trotz der beim Abdestilliren zuletzt stets eintretenden Gasentwicklung, von freier Oxalsäure herrührend, wurde doch ein der angewendeten trocknen Oxalsäure gleiches Gewicht Oxaläther erhalten.

*Diäthoxalsäure* $\text{Є}_6H_{12}\Theta_3 = \begin{cases}\text{Є}Ac^{1})_2H\Theta \\ \text{Є}\Theta.H\Theta\end{cases}$ bildet sich bekanntlich bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Oxaläther. Das *Kupfersalz* $2(\text{Є}_6H_{11}\Theta_3)\text{Є}u$, durch Zersetzen des Baryumsalzes mit Kupfervitriol erhalten, bildet eine grüne, gummiartige Masse, die beim Pulvern fast weiss wird. — Das *Zink*salz bildet perlmutterglänzende Schuppen, ist in Wasser und Alkohol wenig löslich. Bei 2 Versuchen löste sich bei 16° 1 Thl. Salz in 291 und in 312 Thln. Wasser (Mittel 301,5). In heissem Wasser ist es nicht mehr löslich. In Jodzink ist das Salz sehr leicht löslich.

Lässt man Zink auf eine Mischung von oxalsaurem Methyl und Jodäthyl einwirken, so wird der Methyläther einer *Diäthoxalsäure* erhalten, welche in mehreren Puncten von der obigen *Diäthoxalsäure* abweicht (vergl. d. Zeitschr. N. F. 1, 482).

1. *Einwirkung von Zink auf eine Mischung von Oxaläther und Jodamyl.* Erhitzt man äquivalente Mengen von Oxaläther und Jodamyl mit granulirtem Zink auf 70°, so löst sich das Zink allmälig,

1) Ac = $\text{Є}_2H_5$; Ac$\Theta$ = $\text{Є}_2H_5\Theta$; Ay = $\text{Є}_5H_{11}$; Bu= $\text{Є}_4H_9$.

während gleichzeitig viel Amylen und Amylwasserstoff gebildet wird. Das Gemenge wird zuletzt zähe oder halbflüssig und wenn man es mit Wasser behandelt, bildet sich noch mehr Amylwasserstoff. Bei der Destillation geht dann ein schwer zu trennendes Gemenge von Amylalkohol, Jodamyl und Aetherarten über. Man behandelt es mit Chlorcalcium und rectificirt, wobei zunächst Fuselöl übergeht, dann sehr viel einer zwischen 200—205° siedenden Flüssigkeit (*A*), hierauf eine bei 222—226° siedende Flüssigkeit (*B*) und endlich eine Portion (*C*) zwischen 260—264°. — Durch wiederholtes Rectificiren wird aus der Portion (*A*) eine grosse Menge von bei 203° siedendem *amylhydroxalsaurem Aethyl* $C_9H_{13}O_3$ gewonnen. Die Bildung dieses Körpers erfolgt nach der Gleichung:

$$\left\{\begin{matrix} CO.C_2H_5O \\ CO.C_2H_5O \end{matrix}\right. + 5Zn + 4AyJ = \left\{\begin{matrix} CAy(ZnAy)(OZnAy) \\ CO.C_2H_5O \end{matrix}\right. + ZnAyAeO + 2ZnJ_2$$

$$\left\{\begin{matrix} CAy(ZnAy)(OZnAy) \\ CO.AeO \end{matrix}\right. + 4H_2O = \left\{\begin{matrix} CAyHHO \\ COAeO \end{matrix}\right. + 2(Zn2HO) + AyH + AyHO$$

*Amylhydroxalsäure-Aether* ist ölig, durchsichtig, blass strohgelb, hat bei 13° ein spec. Gew. = 0,9449, besitzt einen angenehmen aromatischen Geruch und brennenden Geschmack. Siedep. 203°. Dampfdichte bei 230° = 5,47 (ber. = 6,0).

Aus der Portion (*B*) wird ein bei 224—225° siedender Aether $C_{11}H_{22}O_3$ gewonnen, den die Verf. erst für *amyläthoxalsaures Aethyl* $\left\{\begin{matrix} CAyAeHO \\ COAeO \end{matrix}\right.$ hielten, von der Voraussetzung ausgehend, es hätte sich ein Theil des Oxaläthers mit Jodamyl zu oxalsaurem Amyl und Jodäthyl umgesetzt. Mischt man äquivalente Mengen Oxaläther und Jodamyl, so tritt wohl eine Temperaturerniedrigung bis zu 9,3° ein, aber bei der Destillation wird kein Jodäthyl erhalten. Der obige Körper wird daher *Aethylamylhydroxalsäure-Aether* $\left\{\begin{matrix} CAyHAeO \\ CO.AeO \end{matrix}\right.$ sein. Man hat:

$$\left\{\begin{matrix} CO.AeO \\ CO.AeO \end{matrix}\right. + 4Zn + 4AyJ = \left\{\begin{matrix} CAy(ZnAy)AeO \\ CO.AeO \end{matrix}\right. + ZnAy_2O + 2ZnJ_2$$

$$\left\{\begin{matrix} CAy(ZnAy)AeO \\ COAeO \end{matrix}\right. + 2H_2O = \left\{\begin{matrix} CAyHAeO \\ CO.AeO \end{matrix}\right. + AyH + Zn(HO)_2$$

Der Siedepunct des Aethers, welcher mit dem des isomeren diäthoxalsauren Aethyls zusammenfällt, spricht übrigens gegen die angenommene Constitution. Denn der Siedepunct des *äthylmilchsauren Athyls* $\left\{\begin{matrix} CMeHAeO \\ CO.AeO \end{matrix}\right.$ liegt 8,5° niedriger als der des *äthomethoxalsauren Aethyls* $\left\{\begin{matrix} CMeAeHO \\ CO.AeO \end{matrix}\right.$ oder des *diäthoxalsauren Methyls* $\left\{\begin{matrix} CAeAeHO \\ CO.MeO \end{matrix}\right.$. Tritt also AeO an die Stelle von HO, so erniedrigt sich der Siedepunct, was im Obigen nicht der Fall ist.

*Aethylamylhydroxalsaures Aethyl* ist ölig, strohgelb, von aromatischem, amylartigem Geruch und brennendem Geschmack. Spec. Gew. bei 13° = 0,9399. Dampfdichte bei 261° = 6,29 (ber. = 6,92). Siedep. 224—225°.

Aus der Portion (*C*) lässt sich der bei 262° siedende *diamyloxalsaure Aethyläther* $C_{14}H_{28}O_3 = \left\{\begin{matrix} CAy_2HO \\ COAeO \end{matrix}\right.$ abscheiden. Seine Bildung ergiebt sich aus der Gleichung:

$$\left\{\begin{matrix} COAeO \\ COAeO \end{matrix}\right. + 4Zn + 4AyJ = \left\{\begin{matrix} CAy_2(OZnAy) \\ COAeO \end{matrix}\right. + ZnAyAeO + 2ZnJ_2$$

$$\left\{\begin{matrix} CAy_2(OZnAy) \\ COAeO \end{matrix}\right. + 2H_2O = \left\{\begin{matrix} CAy_2HO \\ COAeO \end{matrix}\right. + AyH + Zn(HO)_2$$

Der Aether entspricht den vorigen in allen Eigenschaften, nur ist er dickflüssiger. Spec. Gew. bei 13° = 0,9137. Siedet ganz oder fast ganz unzersetzt bei 262°. Dampfdichte bei 273° = 5,9 (ber. = 8,4).

In den obigen Aethern nimmt das spec. Gew. mit dem Molecül ab, die Dampfdichte wird in demselben Grade unregelmässiger:

| | Sp. Gew. | bei | Dampfdichte ber. | Dampfdichte gef. |
|---|---|---|---|---|
| Milchsäure-Aether $C_5H_{10}O_3$ | 1,0420 | 13° | 4,07 | 4,14 |
| Dimethoxalsaures Aethyl $C_6H_{12}O_3$ | 0,9931 | 13° | 4,56 | 4,67 |
| Aethylmilchsaures Aethyl $C_7H_{14}O_3$ | 0,9203 | 0° | 5,03 | 5,05 |
| Athomethoxalsaures Aethyl $C_7H_{14}O_3$ | 0,9768 | 13° | 5,03 | 4,98 |
| Diäthoxalsaures Methyl $C_7H_{14}O_3$ | 0,9896 | 16,5° | 5,03 | 4,84 |
| Diäthoxalsaures Aethyl $C_8H_{16}O_3$ | 0,9613 | 18,7° | 5,53 | 5,24 |
| Amylhydroxalsaures Aethyl $C_9H_{18}O_3$ | 0,9449 | 13° | 6,01 | 5,47 |
| Aethylamylhydroxalsaures Aethyl $C_{11}H_{22}O_3$ | 0,9399 | 13° | 6,92 | 6,29 |
| Diäthoxalsaures Amyl $C_{11}H_{22}O_3$ | 0,9322 | 13° | 6,92 | 6,74 |
| Diamyloxalsaures Aethyl $C_{14}H_{28}O_3$ | 0,9137 | 13° | 8, 4 | 5, 9 |

Behandelt man den Amylhydroxalsäure-Aether mit Barytwasser und zerlegt das Baryumsalz mit Schwefelsäure, so erhält man die freie *Amylhydroxalsäure* als ein dickes Oel. Ihr *Calcium*salz $2(C_7H_{13}O_3)Ca$ ist eine weisse, krystallinische, in Wasser lösliche Masse.

Im Rückstande von der Destillation der obigen 3 Aether (*A, B, C*) war das Zinksalz einer *Amylhydroxalsäure* enthalten, die abweichend von der obigen sehr schön krystallisirte. Diese Säure $C_7H_{14}O_3$ ist in Wasser wenig löslich, krystallisirt aber daraus in schönen, perlmutterglänzenden Schuppen, die bei 60,5° schmelzen. Die Säure fühlt sich fettig an und ist in Alkohol und Aether leicht löslich. — Das *Baryum*salz $2(C_7H_{13}O_3)Ba$ krystallisirt in grossen, glänzenden, paraffinähnlichen Schuppen und ist in Wasser ziemlich löslich. — Das *Kupfer*salz $2(C_7H_{13}O_3)Cu$ scheidet sich aus der wässrigen Lösung in kleinen hellblauen Schuppen ab. Es ist in Wasser sehr wenig löslich.

Zerlegt man das äthylamylhydroxalsaure Aethyl mit alkoholischer Kalilösung, versetzt mit überschüssiger Schwefelsäure und schüttelt

mit Aether, so gewinnt man die freie *Aethylamylhydroxalsäure* als ein dickes, bald erstarrendes Oel. Das *Baryum*salz $2(\mathrm{C_9H_{17}O_3})\mathrm{Ba}$ und das *Silber*salz $\mathrm{C_9H_{17}O_3Ag}$ sind im Wasser löslich.

Die freie *Diamyloxalsäure* wird am besten durch Zerlegen des Aethers mit Barytwasser gewonnen. Man erhält dann zunächst das *Baryum*salz $2(\mathrm{C_{12}H_{23}O_3})\mathrm{Ba}$ in feinen Nadeln, die nach dem Trocknen wie Wolle aussehen. Das Salz löst sich mässig in warmem Wasser, wenig in kaltem. Die freie *Diamyloxalsäure* $\mathrm{C_{12}H_{24}O_3}$ scheidet sich aus der alkoholischen Lösung als ein Netzwerk seideglänzender Nadeln aus. Die Säure ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Sie schmilzt bei 122° und sublimirt bei stärkerer Hitze.

2. *Einwirkung von Zink auf eine Mischung von Jodäthyl und oxalsaurem Amyl.* Die Einwirkung geht bei 50—60° äusserst langsam vor sich. Nach achttägigem Digeriren wurde Wasser zugegeben und die flüchtigen Producte abdestillirt. Bei der Rectification ging zuerst Amylalkohol und dann *diäthoxalsaures Amyl* $\mathrm{C_{11}H_{22}O_3}$ über.

$$\left\{\begin{matrix}\mathrm{COAyO}\\ \mathrm{COAyO}\end{matrix}\right. + 4\mathrm{Zn} + 4\mathrm{AeJ} = \left\{\begin{matrix}\mathrm{CAe_2(OZnAe)}\\ \mathrm{COAyO}\end{matrix}\right. + \mathrm{ZnAeAyO} + 2\mathrm{ZnJ_2}$$

$$\left\{\begin{matrix}\mathrm{CAe_2(OZnAe)}\\ \mathrm{CO.AyO}\end{matrix}\right. + 2\mathrm{H_2O} = \left\{\begin{matrix}\mathrm{CAe_2HO}\\ \mathrm{COAyO}\end{matrix}\right. + \mathrm{AeH} + \mathrm{Zn(HO)_2}$$

*Diäthoxalsaures Amyl* ist farblos ölig, angenehm amylartig riechend. Es ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und Aether. Sp. Gew. bei 13° = 0,9323. Siedep. 225°. (Dampfdichte bei 246° = 6,74) ber. = 6,97).

3. *Einwirkung von Zink auf eine Mischung von Jodamyl und oxalsaurem Amyl.* Es beginnt sehr bald eine lebhafte Einwirkung. Amylwasserstoff und Amylen entweichen und das Gemisch erstarrt zu einer gummiartigen Masse, die beim Destilliren mit Wasser mehrere Aetherarten liefert. Da die Trennung der Letzteren sehr schwierig ist, so haben die Verf. einstweilen nur den bei 280—290° und den bei 215—220° siedenden Antheil untersucht.

Die bei 280—290° siedende Aetherart ist *diamyloxalsaures Amyl* $\mathrm{C_{17}H_{34}O_3} = \left\{\begin{matrix}\mathrm{CAy_2HO}\\ \mathrm{CO.AyO}\end{matrix}\right.$. — Die zwischen 215—220° siedende Portion (caprylsaures Amyl?) wurde mit alkoholischem Kali zerlegt und durch Versetzen mit Schwefelsäure und Schütteln mit Aether daraus eine ölige, wie *Caprinsäure* riechende Säure erhalten. Das *Silber*salz $\mathrm{C_6H_{11}AgO_2}$ dieser Säure bildete schöne glänzende Tafeln und war wenig in Wasser löslich. Es hatte alle Eigenschaften des normalen *caprinsauren Silbers* (verg. d. Zeitschr. N. F. 1, 397).

Die Entstehung der *Caprinsäure* geht vielleicht nach der Gleichung vor sich:

$$\left\{\begin{matrix}\mathrm{COAyO}\\ \mathrm{COAyO}\end{matrix}\right. + \mathrm{Ay_2} = 2\left\{\begin{matrix}\mathrm{CBu^1)H_2}\\ \mathrm{COAyO}\end{matrix}\right.$$

Das *Amyl* würde durch eine Nebenzersetzung des Jodamyls durch

Zink gebildet werden. — Die Verf. haben erst am Ende ihrer Arbeit diese Bildung einer einbasischen Säure bei der obigen Reaction beobachtet. Sie wollen untersuchen, ob in den früheren Fällen dergleichen Nebenreactionen vor sich gegangen sind. Aus ihren Beobachtungen ziehen die Verf. den Schluss, dass sich die Säuren der Milchsäure von der Oxalsäure ableiten lassen, indem im einen $\text{ЄΘ.HΘ}$ („Oxatyl"), der Sauerstoff des $\text{ЄΘ}$ durch Alkoholradicale vertreten werden kann. Sie nehmen daher 8 Reihen von Säuren an: 1. *Normale Säuren*, in denen nur 1 Radical enthalten ist, *Milchsäure*: $\left(\left\{\begin{matrix}\text{ЄMeH.HΘ}\\ \text{ЄΘ.HΘ}\end{matrix}\right.\right)$; 2. die entsprechenden *Aethersäuren* $\Bigg($ z. B. *Acetylmilchsäure* oder *Aethylmilchsäure*: $\left\{\begin{matrix}\text{ЄMeH.AeΘ}\\ \text{ЄΘ.HΘ}\end{matrix}\right)$; 3. *secundäre Säuren*, die *zwei* Alkoholradicale enthalten $\Bigg($*Dimethoxalsäure*: $\left\{\begin{matrix}\text{ЄMe}_2\text{HΘ}\\ \text{ЄΘ.HΘ}\end{matrix}\right)$; 4. die *entsprechenden Aethersäuren* $\Bigg($z. B. $\left\{\begin{matrix}\text{ЄMe}_2\text{AeΘ}\\ \text{ЄΘ.HΘ}\end{matrix}\right)$ haben die Verf. bereits dargestellt; 5. *normale Olefinsäuren* enthalten höchstens *ein* Alkoholradical und $\text{n(ЄH}_2\text{)}$, z. B. *Paramilchsäure* $\left\{\begin{matrix}\text{ЄH}_2\text{HΘ}\\ \text{ЄH}_2\\ \text{ЄΘ.HΘ}\end{matrix}\right.$ oder *Paraleucinsäure* (Lippmann Ann. Ch. Pharm. 129, 81): $\left\{\begin{matrix}\text{ЄH}_2\text{.HΘ}\\ \text{Є}_4\text{H}_8\\ \text{ЄΘ.HΘ}\end{matrix}\right.$; 6. die *zugehörigen Aethersäuren* $\left\{\begin{matrix}\text{ЄRHRΘ}\\ \text{(ЄH}_2\text{)n}\\ \text{ЄΘ.HΘ}\end{matrix}\right.$; 7. die *secundären Olefinsäuren* enthalten $\text{n(ЄH}_2\text{)}$ und *zwei* Alkoholradicale: $\left\{\begin{matrix}\text{ЄR}_2\text{HΘ}\\ \text{(ЄH}_2\text{)n}\\ \text{ЄΘ.HΘ}\end{matrix}\right.$; 8. die zugehörigen *Aethersäuren* $\text{ЄH}_2\text{Θ}$.

Die *Isomerie* in der Milchsäurereihe ergiebt demnach für eine Säure $\text{Є}_3\text{H}_6\text{Θ}_3$ *drei* Fälle: *Milch-*, *Paramilch-* und *Methylglycolsäure*. Für $\text{Є}_4\text{H}_8\text{Θ}_3$ *acht* Fälle:

| 1. | 2. | 3. | 4. |
|---|---|---|---|
| $\left\{\begin{matrix}\text{ЄAeHHΘ}\\ \text{ЄΘ.HΘ}\end{matrix}\right.$ | $\left\{\begin{matrix}\text{ЄMe}_2\text{HΘ}\\ \text{ЄΘ.HΘ}\end{matrix}\right.$ | $\left\{\begin{matrix}\text{Є.H}_2\text{AeΘ}\\ \text{ЄΘ.HΘ}\end{matrix}\right.$ | $\left\{\begin{matrix}\text{ЄMeHMeΘ}\\ \text{ЄΘHΘ}\end{matrix}\right.$ |
| 5. | 6. | 7. | 8. |
| $\left\{\begin{matrix}\text{ЄH}_2\text{HΘ}\\ \text{(ЄH}_2\text{)}_2\\ \text{ЄΘ.HΘ}\end{matrix}\right.$ | $\left\{\begin{matrix}\text{ЄH}_2\text{HΘ}\\ \text{ЄMeH}\\ \text{ЄΘ.HΘ}\end{matrix}\right.$ | $\left\{\begin{matrix}\text{ЄMeHHΘ}\\ \text{ЄH}_2\\ \text{ЄΘ.HΘ}\end{matrix}\right.$ | $\left\{\begin{matrix}\text{ЄH}_2\text{MeΘ}\\ \text{ЄH}_2\\ \text{ЄΘ.HΘ}\end{matrix}\right.$ |

Nr. 1 ist *Oxybuttersäure;* 2 ist *Dimethoxalsäure*, die wahrscheinlich identisch mit Städeler's *Acetonsäure* ist; 3 und 4 sind normale Säuren, davon 3 = *Aethylglycolsäure* (Heintz) und 4:

*Methylmilchsäure;* 5, 6 und 7 sind normale Olefinsäuren und 8 eine zugehörige Aethersäure. Die *Butylactinsäure* von Würtz ist noch von ungewisser Constitution[1]). — *Leucinsäure* $\left\{\begin{matrix}\mathrm{CBuHHO}\\ \mathrm{CO.HO}\end{matrix}\right.$ und *Diäthoxalsäure* $\left\{\begin{matrix}\mathrm{CAe_2HO}\\ \mathrm{CO.HO}\end{matrix}\right.$ sind den Formeln nach isomer, in den Verhalten der Säuren und ihrer Zinksalze haben die Verf. bis jetzt aber keine Unterschiede wahrnehmen können. Vielleicht geben beide Säuren verschiedene Spaltungsproducte. — Das Verhältniss der *Milchsäurereihe* und der *Acrylsäurereihe* ergiebt sich aus den beiden Formeln für Milchsäure und Acrylsäure:

$$\left\{\begin{matrix}\mathrm{C(CH_3)HHO}\\ \mathrm{COHO}\end{matrix}\right. \qquad \left\{\begin{matrix}\mathrm{C(CH_2)H}\\ \mathrm{COHO}\end{matrix}\right.$$

---

# Ueber die Einwirkung von einfach-essigsaurem Glycoläther auf Mononatriumglycolat.

Von Dr. R. Mohs.

(Jenaische Zeitschr. 3, 15.)

Die Darstellung des essigsauren Glycoläthers geschah nach dem Verfahren von Atkinson (Ann. Ch. Pharm. 109, 232); aus ihm wurde weiter nach den Angaben von Debus (ebend. 110, 318) Glycol gewonnen, und aus diesem durch Zusatz einer äquivalenten Gewichtsmenge Natrium das Mononatriumglycolat dargestellt.

Beide Körper wurden in einer Retorte miteinander gemischt. Schon in der Kälte konnte eine Einwirkung wahrgenommen werden, indem langsame Lösung des Natriumglycolats eintrat. Erhitzt man die Mischung 12 Stunden lang im Oelbade auf 130—140° C., während der Hals der Retorte nach oben gerichtet wird, und destillirt danach die entstandene schwere Flüssigkeit bis zu einer Temperatur von 250° über, so ist diese anfangs farblos und durchsichtig, gegen das Ende der Destillation etwas gelblich-grün. In der Retorte blieb eine poröse Masse zurück, die durch etwas Kohle, die sich am Ende der Destillation gebildet hatte, schwarz gefärbt war. Ihre Untersuchung zeigte, dass es essigsaures Natron war. Sie gab, mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, den Geruch nach Essigsäure, entwickelte nach Zusatz von Alkohol und Schwefelsäure den des Essigäthers, und wurde in Lösung von Eisenchlorid roth gefärbt, beim Kochen unter Ausscheidung des braunen Niederschlags von basisch essigsaurem Eisenoxyd zersetzt. Durch sehr oft wiederholte Fractio-

---

1) Nach Friedel und Machuca (Ann. Ch. Pharm. 120, 279) ist *Butylactinsäure* wahrscheinlich identisch mit *Acetonsäure*. B.

nen und getrennte Aufsammlung von Zwischenportionen, die dann wieder ihrerseits fractionirt wurden, konnte das erhaltene Destillat in vier verschiedene Flüssigkeiten von ziemlich constantem Siedepunct getrennt werden.

Der Siedepunct des ersten Theils war der des einfach-essigsauren Glycoläthers, er war wasserhell und besass den Geruch desselben, die von ihm erhaltene Menge war gering. Die Elementaranalyse des zwischen 180—185° überdestillirten Theils zeigte ebenfalls, dass er der Hauptsache nach diese Verbindung war.

Eine Abweichung der bei der Analyse gefundenen Werthe von den sich berechnenden hat seinen Grund in einer Beimengung von Glycolalkohol, der in dem ursprünglichen Destillat mit vorhanden war, wie gleich gezeigt werden wird, und bei wenig Substanz durch Destillation vom essigsauren Glycol nicht wohl völlig zu trennen ist. Das Vorhandensein von noch unverändert vorhandenem essigsauren Glycol rührt wohl nur von einem geringen Ueberschuss desselben beim Mischen mit dem Natriumglycolat her. Der Siedepunct des *zweiten* Theils lag bei dem des Glycolalkohols (192—196°), er war wasserhell und dickflüssig, seine Menge bedeutender als die des vorigen.

Der Siedepunct des *dritten* Theils lag bei 245°. Er war wasserhell, sehr dickflüssig und bedeutend lichtbrechend. Seine Menge war die bedeutendste von allen. Die Elementaranalyse ergab Zahlen, welche der Formel: $C_4H_{10}O_3$ (Formel des Diäthylenalkohols) nach dem Verf.:

$$\begin{matrix} & HOHO \\ C_2H_2 & \left.\begin{matrix} HO \\ HOHO \end{matrix}\right\} \\ C_2H_2 & \\ & HO \end{matrix}$$

entsprachen. Nach der Gleichung:

$$C_2H_4(OH)(OC_2H_3O) + C_2H_4(OH)(ONa) = C_4H_8(OH)_2O$$
$$+ C_2H_3O(NaO).$$

Der *vierte* Theil, der durch geringe Zersetzung in Folge der vielen Destillationen etwas gelblich gefärbt war, wurde über 280° aufgefangen. Seine Menge war sehr gering, seine Zähigkeit sehr gross. Die Elementaranalyse ergab Zahlen, welche mit den für den Triäthylenalkohol berechneten übereinstimmen. Der Glycolalkohol und Triäthylenalkohol ($C_6H_{14}O_4$) verdanken ihre Entstehung einer Beimischung von Wasser.

Es war nun weiter zu untersuchen, ob die bei 245° überdestillirte Flüssigkeit wirklich identisch mit dem Diäthylenalkohol sei. Der Siedepunct sowohl, als ihre Entstehung in Gemeinschaft mit Triäthylenalkohol liessen das Letztere vermuthen. Das specifische Gewicht der Flüssigkeit wurde bei 9,5° gleich 1,11 gefunden, das des Diäthylenalkohols liegt nach Würtz (Ann. chim. phys. 69, 317) bei 0° 1,13. Es fand also auch darin Uebereinstimmung statt.

Der Verf. nahm nun die Oxydation der Flüssigkeit mit Salpeter-

---

1) $\left.\begin{matrix} C_2H_4(OH) \\ C_2H_4(OH) \end{matrix}\right\} O$ H.

säure vor, wobei der Diäthylenglycol, wie Würtz (Jahresber. 1860, 44) gezeigt hat, Diglycolsäure liefert. Concentrirte Salpetersäure wurde bis zur ungefähr äquivalenten Gewichtsmenge allmälig zugesetzt und dabei in einem Kölbchen gelinde so lange erwärmt, als die Entwicklung rother Dämpfe dauerte. Darauf wurde mit Wasser verdünnt und Kalkmilch bis zur Neutralisation zugesetzt. Der entstandene Niederschlag wurde unter fortwährendem Sieden abfiltrirt und mit heissem Wasser ausgewaschen. Er ergab bei der Untersuchung die Zusammensetzung des oxalsauren Kalks. Das Filtrat von ihm wurde langsam zur Krystallisation eingedampft. Es schied sich neben kohlensaurem Kalk ein Salz A in kleinen weissen warzenförmigen Krystallen aus. Dasselbe wurde mit dem kohlensauren Kalk abfiltrirt und die Mutterlauge weiter eingedampft. Um das Salz A von dem kohlensauren Kalk zu trennen, wurde das Filter mit den Krystallen durch heisses Wasser ausgekocht, die Flüssigkeit heiss filtrirt und zur Krystallisation eingedampft. Da auf dem Filter sich nochmals ausser dem kohlensauren Kalk kleine Krystalle zeigten, wurde dasselbe sammt Rückstand noch einmal ausgekocht und heiss filtrirt. Es blieb jetzt nur kohlensaurer Kalk zurück; das Filtrat wurde wie das vorige zur Krystallisation eingedampft.

Die Krystalle, welche sich aus der Lösung von der ersten Auskochung ausschieden, ergaben bei der Analyse die Zusammensetzung des *glycolsauren* Kalks: $C_2H_3CaO_3 + 2H_2O$ (Formel nach Heintz Ann. Ch. Pharm. 122, 265 u. 123, 318).

Ob das Vorhandensein der Glycolsäure, sowie der Oxalsäure von einer geringen Menge Glycol herrühren, die dem Diäthylenglycol beigemengt war, oder ob sie weitere Zersetzungsproducte der Diglycolsäure durch die Salpetersäure sind, muss der Verf. dahingestellt sein lassen.

Die Krystalle, welche aus der Lösung der zweiten Auskochung erhalten wurden, ergaben für das getrocknete Salz die Zusammensetzung des diglycolsauren Kalks; die Menge ihres Krystallwassers war jedoch eine von der bisher bekannten abweichende. Würtz (Ann. Ch. Pharm. 117, 136) giebt den Wassergehalt des diglycolsauren Kalks für das aus der erkalteten Lösung krystallisirte Salz zu 6 $H_2O$ an, und Heintz (ebenda 130, 267) fand für das aus der heissen Lösung krystallisirte einen Gehalt von $3H_2O$. Beide Wassermengen sind verschieden von der, welche der Verf. bei der Untersuchung des hier besprochenen Salzes erhielt. Die Krystalle hatten nämlich die Zusammensetzung: $C_4H_4Ca_2O_5 + 4H_2O$.

Das Kalksalz wurde zur Darstellung der Säure mit essigsaurem Bleioxyd versetzt, der entstandene Niederschlag abfiltrirt, in Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die Lösung der freien Säure darauf nach Entfernung des Schwefelbleis zur Krystallisation eingedampft. Es bildeten sich unvollkommene Krystalle, die in Wasser leicht löslich und von saurer Reaction waren. Die geringe Menge erlaubte keine Analyse. Aus der von dem Salz A abfiltrirten

Mutterlauge schieden sich beim Eindampfen kleine, aber wohl ausgebildete, säulenförmige, fast durchsichtige Krystalle aus. Bei der Analyse ergaben sie für das trockne Salz die Zusammensetzung des diglycolsauren Kalks, mit einem wiederum andern Wassergehalt nämlich $5H_2\Theta$.

Als das Salz zur Ausführung einer Elementaranalyse wieder dargestellt wurde, krystallisirte es in Formen, die von den früher erhaltenen verschieden waren. Anstatt kleiner, säulenförmiger Krystalle wurden sternförmig gruppirte Nadeln erhalten, die, über Schwefelsäure getrocknet, ein Salz lieferten, das sich wieder in Bezug auf seinen Wassergehalt von den vorher beschriebenen unterschied. Es hatte die Zusammensetzung: $\mathrm{C}_4H_4Ca_2\Theta_5 + H_2\Theta$.

Durch diese Reihe von Untersuchungen konnte also an der Gleichheit des bei der Einwirkung von Mononatriumglycolat auf einfach essigsauren Glycoläther entstandenen Körpers mit dem Diäthylenalkohol nicht mehr gezweifelt werden.

---

## Ueber die Einwirkung von Natriumalkoholat auf Teträthylammoniumjodür.

Von Dr. R. Mohs.

(Jenaische Zeitschr. 3, 22.)

Diese beiden Körper wurden zur Einwirkung mit einander gemischt. Bei gewöhnlicher Temperatur, sowie beim Erhitzen des Gemisches konnte keine Einwirkung bemerkt werden. Selbst bei einem Versuch, bei dem Natrium zu einer Lösung des Teträthylammoniumjodürs in absoluten Alkohol gesetzt wurde, fand eine Einwirkung der Körper nicht statt. Es schied sich in dem Masse, als die Bildung des Natriumalkoholats vorschritt, das Teträthylammoniumjodür aus der Lösung wieder aus.

Der Verf. erhitzte nun beide in ziemlich äquivalenten Verhältnissen in einer starken zugeschmolzenen Glasröhre vier Tage lang bis zu einer Temperatur von 140°. Es bildete sich dabei eine leicht bewegliche Flüssigkeit neben kleinen quadratischen und grossen blättrigen Krystallen, indem die Masse eine gelbliche Färbung annahm.

Als die Spitze der Röhre in eine Gasflamme gehalten wurde, blähte sie sich auf, und unter heftigem Knall entwich ein mit leuchtender Flamme brennendes Gas. In der Röhre war der Geruch von Aminbasen vorhanden, Lackmuspapier wurde gebläut. — Die Flüssigkeit, welche von den Krystallen abgegossen wurde, hatte den Geruch des Alkohols, sie gab mit Essigsäure und concentrirter Schwefelsäure den des Essigäthers. Als zu derselben Aether gesetzt wurde, fiel ein geringer krystallinischer Niederschlag zu Boden, der sich bei der Ana-

lyse als Jodnatrium, vermischt mit wenig kohlensaurem Natron, erwies. Er hatte alkalische Reaction, löste sich leicht in Wasser, gab mit Stärkekleister und Salpetersäure die dunkelblaue Färbung und entwickelte mit Schwefelsäure wenig Kohlensäure. Im Röhrchen erhitzt, schmolz er ohne Schwärzung zu einer klaren Flüssigkeit. Die in der Röhre rückständigen Krystalle wurden mit Aether ausgekocht, wobei sich ein Theil von ihnen löste; gleichzeitig nahm der Aether den Geruch nach Aminbasen an. Als dieser Auszug destillirt wurde, blieb eine gelbe Flüssigkeit zurück, und ein leichtes Destillat von stark ammoniakalischem Geruch ging über. Dies letztere wurde mit wässriger Salzsäure in geringem Ueberschuss geschüttelt, die untere der zwei sich bildenden Schichten zu der zurückgebliebenen Flüssigkeit gehoben, und diese ganze Menge mit Salzsäure gesättigt. Danach wurde sie durch Schütteln mit Aether von dem gelben Farbstoff fast ganz befreit, auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, der trockne Rückstand wieder in Wasser gelöst, reines Platinchlorid in genügender Menge zugesetzt und zur Krystallisation eingedampft. Es schieden sich rothe Krystalle in Form von rhombischen Tafeln aus. Eine damit ausgeführte Platinbestimmung zeigte, dass sie die Zusammensetzung des Triäthylamin-Platinchlorids besassen. Die in Aether unlöslich zurück gebliebenen Krystalle erwiesen sich bei der Untersuchung als Jodnatrium. Sie zogen an der Luft Feuchtigkeit an, zeigten die Jodreaction mit Stärkmehl in ausgezeichneter Weise, färbten die Gasflamme intensiv gelb, schmolzen im Röhrchen unter nur sehr geringer Schwärzung an den Rändern zu einer klaren Flüssigkeit und verwandelten sich an der Luft, mit Kohle geglüht, unter Abscheidung von Jod in kohlensaures Natron. Die Producte, welche demnach bei der Einwirkung von Natriumalkoholat auf Teträthylammoniumjodür entstehen, sind also: Leuchtgas, Alkohol, Triäthylamin und Jodnatrium.

$$(C_2H_5)_4NJ + C_2H_5.ONa = (C_2H_5)_3N + C_2H_4 + C_2H_5.OH + NaJ.$$

---

## Ueber das Sulfobenzol.

Von M. Fleischer.

Bei Behandlung des Chlorobenzols — aus Bittermandelöl und Phosphorchlorid oder Toluol und Chlor dargestellt — mit weingeistigem Kaliumsulfhydrat entsteht das *Sulfobenzol* $C_7H_6S$. — Aus heissem Weingeist krystallisirt es in weissen, glänzenden Blättern, aus Aether in durchsichtigen vierseitigen Prismen, ist leicht in Benzol und Aether, ziemlich schwer löslich in Weingeist, schmilzt bei 68—70° und zersetzt sich in höherer Temperatur. Die bei trockner Destillation auftretenden Producte sind Toluylen $C_7H_6$, Tolallylsulfür $C_{14}H_{10}S$ und Thionessal $C_{26}H_{18}S$.

Von *Brom* wird das Sulfobenzol in ein heftig riechendes, nicht krystallisirendes Oel verwandelt.

*Salpetersäure* wirkt energisch auf Sulfobenzol ein und bildet ausser Schwefelsäure und Benzoësäure eine $\text{Є}_7H_6S\Theta$ zusammengesetzte Säure. Letztere setzt sich aus heissem Wasser als gelbliches, krystallinisches Pulver ab, krystallisirt aus Weingeist und Benzol in weissen seideglänzenden, büschelförmig vereinigten Nadeln, enthält eine der Formel $2\text{Є}_7H_6S\Theta,H_2\Theta$ entsprechende Menge Krystallwasser, welches bei 110° vollständig ausgetrieben ist, schwärzt sich über 160° ohne vorher zu schmelzen. — Das *Bariumsalz* $\text{Є}_{14}H_{10}BaS_2\Theta_2,4H_2\Theta$, ist leicht löslich in Wasser, setzt sich daraus in harten Krystallkrusten ab und wird durch Alkohol aus der wässrigen Lösung als krystallinisches Pulver gefallt. — Diese Säure scheint mit der Thiabenzoesäure nicht identisch zu sein.

Bei der Darstellung des Sulfobenzols wurde gleichzeitig *Disulfobenzol* $\text{Є}_7H_6S_2$ erhalten, dessen Bildung wohl einer Verunreinigung des Kaliumsulfhydrats mit zweifach Schwefelkalium zuzuschreiben ist.

Es ist ein rothes, in alkalischen Flüssigkeiten lösliches Oel, das mit Quecksilberoxyd eine in gelben Nadeln krystallisirende Verbindung $\text{Є}_{14}H_{10}HgS_4$ und in weingeistiger Lösung mit den meisten Metallsalzen Niederschläge giebt. Bei trockner Destillation verhält es sich wie das Sulfobenzol.

Weingeistiges Schwefelkalium erzeugt mit Chlorobenzol ein widerlich riechendes, nicht krystallisirendes Oel, das bei der Destillation ebenfalls Toluylen, Tolallylsulfür und Thionessal liefert.

Greifswald, den 15. August 1866.

---

## Ueber das Oenanthyliden und Capryliden.

Von H. Limpricht.

Schon 1857 (Ann. Chem. 103, 84) erwähnte ich eines Kohlenwasserstoffs, $\text{Є}_7H_{12}$, den ich beim Erhitzen des Oenanthylenchlorürs, $\text{Є}_7H_{14}Cl_2$, mit weingeistigem Kali erhalten hatte. Ich sagte damals, dass ich später auf diesen Gegenstand zurückkommen würde, der gewiss verdiente, weiter verfolgt zu werden, denn man würde aus den Chlorverbindungen der Kohlenwasserstoffe, indem bei anhaltendem Kochen mit weingeistigem Kali Salzsäure austritt, eine ganze Reihe neuer Kohlenwasserstoffe darstellen können. Bekanntlich sind später wirklich aus den mit dem Oenanthylenchlorür homologen Chlorüren auf diesem Wege (vergl. Butlerow, Ann. Chem. 136, 354) mehrere äussert interessante Kohlenwasserstoffe erhalten, ich will nur an das Acetylen, Allylen, Valerylen u. s. w. erinnern. Auf meine Veranlassung hat Herr Rubien die oben genannten Kohlenwasserstoffe dargestellt.

*Oenanthyliden* $C_7H_{12}$. Als Ausgangspunct diente das Oenanthol, das mit Phosphorchlorid in $C_7H_{14}Cl_2$, durch Kochen mit weingeistigem Kali in $C_7H_{13}Cl$ und dieses dann durch anhaltendes Erhitzen mit weingeistigem Kali in zugeschmolzenen Röhren auf 140⁰ in Oenanthyliden verwandelt wurde. — Es ist eine eigenthümlich lauchartig riechende Flüssigkeit, die bei 108—109⁰ (nicht corr.) siedet und leichter als Wasser ist.

*Capryliden* $C_8H_{14}$. Caprylen — aus Caprylalkohol und Chlorzink dargestellt — wurde mit Brom in das Caprylenbromür $C_8H_{16}Br_2$ (angenehm riechende, nicht unzersetzt siedende Flüssigkeit) verwandelt. Beim Kochen mit weingeistigem Kali entstand zunächst daraus das Bromcaprylen $C_8H_{15}Br$ (angenehm riechende, bei 185⁰ siedende Flüssigkeit), welche dann durch Erhitzen mit weingeistigem Kali auf 140⁰ in Capryliden übergeführt wurde. — Es ist eine lauchartig riechende, bei 133—135⁰ siedende Flüssigkeit, welche mit überschüssigem Brom $C_8H_{14}Br_4$ — ein fenchelartig riechendes Oel — bildet.

Greifswald, den 15. August 1866.

---

# Untersuchungen über Isomerie in der Fettsäurereihe.

Von W. Markownikoff.

## 1. *Isobuttersäure.*

Das Interesse, welches die Isomerie in der Reihe der fetten Säuren bietet, veranlasste mich die Untersuchung über die Isobuttersäure weiter auszudehnen und ich übergebe im Folgenden die bisher gewonnenen Resultate.

*Isobuttersäure-Chlorid* entsteht leicht bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf isobuttersaures Natrium. Es entweicht hierbei Salzsäure und man erhält ein flüchtiges Destillat, das über wenig des Natriumsalzes rectificirt und dann fractionnirt wird. Das Chlorid ist eine farblose Flüssigkeit, schwerer als Wasser, durch welches es schon bei schwachem Erwärmen zersetzt wird. Es siedet bei 92⁰.

*Isobuttersäure-Anhydrid* wird aus den höher siedenden Theilen des rohen Isobuttersäure-Chlorides abgeschieden. Farblose, schwach riechende Flüssigkeit, leichter als Wasser. Siedepunct 180—181⁰. Geht durch Erwärmen mit Wasser in Isobuttersäure über.

Die beiden obigen Derivate unterscheiden sich von den entsprechenden der Gährungsbuttersäure durch ihre Siedepuncte in derselben Weise, wie die beiden Säuren selbst.

| | | Chlorid | Anhydrid |
|---|---|---|---|
| Gährungsbuttersäure | 157° | 95° | 190° |
| Iso-Buttersäure . . | 154° | 92° | 180–181° |

*Iso-Brombuttersäure.* Erhitzt man Isobuttersäure mit Brom auf 130°, so wird das Brom allmälig entfärbt. Beim Oeffnen des Rohrs entweicht viel Bromwasserstoff und der Röhreninhalt erstarrt krystallinisch. Man erhitzt die Masse zum Schmelzen und leitet, zur Entfernung von Br und HBr, einen Strom trockner Kohlensäure hindurch. Die Krystalle lässt man dann einige Zeit über Kalk liegen, presst sie zwischen Fliesspapier aus und trocknet sie über Kalk und Schwefelsäure im Vacuum. Die reine *Isobrombuttersäure* krystallisirt (die gewöhnliche Brombuttersäure ist flüssig), die Krystalle schmelzen bei 42° und erstarren strahlig. Sie lösen sich leicht in Aether und Alkohol und können nicht ohne Zersetzung destillirt werden. Mit Wasser bilden sie ein schweres Oel, das sich beim Erwärmen löst, beim Erkalten aber wieder ausscheidet. Erhitzt man die Säure mit Aetzbaryt, so wird alles Brom als Brombaryum abgeschieden. Zerlegt man das neu gebildete Barytsalz mit Schwefelsäure und schüttelt mit Aether, so hinterbleibt nach dem Verdunsten des Aethers

*Iso-Oxybuttersäure.* Diese Säure krystallisirt, sublimirt schon unter 100° leicht in langen Nadeln. Nach den vorläufigen Versuchen ist sie identisch mit Frankland und Duppa's *Dimethoxalsäure* (Ann. Ch. Pharm. 133, 80). Sie schmilzt bei 80°, erstarrt bei 76°, während Dimethoxalsäure bei 75,7° schmilzt. Das *Baryum*salz krystallisirt in Prismen. Auch das *Silber*salz krystallisirt gut und ist beständig.

## 2. *Isocapronsäure.*

Die Säure leitet sich in gleicher Weise vom *Amylen* ab, wie die Isobuttersäure vom Propylen. Die Darstellung geschieht wie im letzteren Falle (diese Zeitschr. N. F. 1, 109). Da sich aber Amylen schon bei gewöhnlicher Temperatur mit HCl, HBr und HJ verbindet, so ist ein Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren überflüssig. Abgekühltes Amylen absorbirt Jod- oder Bromwasserstoffgas wie Wasser. Das gesättigte Amylen wird mit Wasser und schwacher Kalilösung gewaschen, getrocknet und rectificirt. Salzsäure verbindet sich übrigens nicht so rasch mit dem Amylen, wie HBr oder HJ. Das mit HCl gesättigte Amylen nimmt nach eintägigem Stehen neue Mengen Salzsäure auf. Erst jetzt reinigt man die gebildete Verbindung. — Es war nach Obigem zu erwarten, dass auch *Blausäure* sich direct mit Amylen verbinden würde. Die Vereinigung erfolgt auch wirklich, aber trotz vielfacher Abänderungen des Versuchs gelang es mir auf diesem Wege, nur eine äusserst kleine Menge Isocapronsäure zu bereiten.

Die Verbindungen des Amylens mit den Wasserstoffsäuren wirken sehr leicht auf Cyanmetalle ein, sogar auf Cyanquecksilber und Cyanblei. Eine alkoholische Lösung von Cyankalium wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur auf $C_5H_{10}.HBr$ und $C_5H_{10}HJ$ ein, doch wird dabei viel freies Amylen wieder abgeschieden. Die rohe Verbindung $C_5H_{10}.HCy$ wird in bekannter Weise in *Isocapronsäure* verwandelt.

Bis jetzt standen mir aber nur sehr geringe Mengen dieser Säure zu Gebote, so dass ich die reine Säure noch nicht genau untersuchen konnte. Die daraus dargestellten Salze beweisen aber, dass die Säure sowohl von *Capronsäure*, aus Cyanamyl, wie von *Diäthylessigsäure* (Frankland und Duppa, d. Z. N. F. 1, 396) verschieden ist.

*Isocapronsäure* ist in Wasser wenig löslich und schwimmt als ein Oel darauf. Ihr Geruch erinnert zwar an den der Capronsäure, ist aber weniger unangenehm und fruchtartig wie der Geruch der Isobuttersäure. — Das *Calcium*salz ist in heissem Wasser weniger löslich als in kaltem. Beim Abdampfen einer wässrigen Lösung scheidet es sich in Schuppen ab, wie isobuttersaures Calcium. — Das *Silber*salz ist in heissem und kaltem Wasser leichter löslich als buttersaures Silber. Aus der heissen wässrigen Lösung scheidet es sich in Flocken ab, gebildet aus mikroskopischen Nadeln. Durch kochendes Wasser wird das Salz nicht zersetzt, im trockenen Zustande schwärzt es sich aber mit der Zeit. Die Zusammensetzung entsprach der Formel $C_6H_{11}AgO_2$.

Berlin, den 11. August 1866.

---

# Ueber die Oxydationsproducte des Steinkohlentheer-Cumols (Trimethyl-Benzol).

Von G. Hirzel und F. Beilstein.

Das *Cumol* verhält sich gegen Oxydationsmittel genau wie *Xylol*. Bei vorsichtiger Oxydation liefert es zunächst *Xylylsäure* $C_6H_3(CH_3)\begin{cases}CH_3\\CO.HO\end{cases}$, die bei weiterer Oxydation in *Insolinsäure* $C_6H_3(CH_3)\begin{cases}CO.HO\\CO.HO\end{cases}$ übergeht.

*Xylylsäure* $C_9H_{10}O_2$. Für die Darstellung dieser Säure verfährt man, wie früher für die Darstellung der *Toluylsäure* aus *Xylol* angegeben wurde (d. Z. N. F. 2, 20). Man oxydirt Cumol mit roher Salpetersäure, die mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt ist und behandelt die erhaltene Säure zunächst mit Zinn und concentrirter Salzsäure, um die beigemengten Nitrosäuren zu zerstören. Das rohe Säuregemenge wird dann mit einer grossen Menge Wasser der Destillation unterworfen. Die *Xylylsäure* verflüchtigt sich dann mit den Wasserdämpfen, während die stets gleichzeitig gebildete *Insolinsäure* im Rückstande bleibt. Hat man nicht chemisch reines Cumol angewendet, sondern blos durch Rectification des Theeröls abgeschiedenes, so geht zunächst eine *ölige Säure* in kleiner Menge über, deren schon früher gedacht wurde. Dieselbe verdankt wahrscheinlich ihre Entstehung den das rohe Cumol begleitenden Kohlenwasserstoffen. Ueber

dieselbe wird später berichtet werden. Sobald die krystallisirte Xylylsäure überzugehen anfängt, wechselt man die Vorlage.

Die *Xylylsäure* geht mit den Wasserdämpfen in glänzenden weissen Krystallnadeln über. Aus der heissen Lösung ihrer Salze wird sie durch Mineralsäuren als ein beim Erkalten erstarrendes Oel gefällt. Auch beim Kochen mit Wasser schmilzt sie. Die trockne Säure schmilzt bei 103° und siedet unzersetzt bei 273°. Sie ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich. Sie ist höchst wahrscheinlich mit der von Kekulé (d. Zeitschr. N. F. 2, 116) synthetisch dargestellten *Xylylsäure* identisch, obgleich letztere den Schmelzpunct 122° haben soll. — Einer gefälligen Privatmittheilung zufolge hält Kekulé seine Säure noch nicht für völlig rein.

*Xylylsaures Calcium* $2(C_9H_9O_2)Ca + 3H_2O$ bildet glänzende, sternförmig gruppirte Nadeln.

*Xylylsaures Baryum* $2(C_9H_9O_2)Ba + 4H_2O$, stark glänzende, farblose Krystallblätter.

*Xylylsäure-Aether* $C_9H_9(C_2H_5)O_2$, aromatisch riechendes, bei 233° siedendes Oel.

*Insolinsäure* $C_9H_8O_4$. Chromsäure wirkt äusserst heftig auf Xylylsäure ein. Die erhaltene Säure ist der Teraphtalsäure sehr ähnlich. Die frisch gefällte Säure löst sich in viel siedendem Wasser. Beim Erhitzen sublimirt sie ohne zu schmelzen. Das *Calcium*salz enthält Wasser, das *Baryum*salz krystallisirt in wasserfreien stark glänzenden Körnern. — Die Insolinsäure ist keiner weitern Oxydation fähig. Die Vermuthung Kekulé's (Ann. Ch. Pharm. 137, 129 und d. Zeitschr. 1, 176), es könnte hierbei eine dreibasische Säure $C_9H_6O_6$ entstehen, wird durch den Versuch nicht bestätigt.

---

Aus einer Salpetersäure, welche bereits zur Oxydation des Cumols gedient hatte, schieden sich nach langem Stehen sehr schöne Krystallbüschel ab. Wiederholt umkrystallisirt zeigten sie den Schmelzpunkt 110° und besassen die Zusammensetzung des *Dinitro-Phenols* $C_6H_4(NO_2)_2O$. Sie waren aber in Wasser sehr leicht löslich und weichen darin von dem bisher bekannten Dinitro-Phenol ab. Das Calcium- und Baryumsalz waren wenig löslich und konnten durch Fällung bereitet werden. Aus Wasser umkrystallisirt bildete das Baryumsalz sehr schöne glänzende Nadeln. Wahrscheinlich entspricht dieses Dinitro-Phenol dem von Fritzsche entdeckten *Iso-Nitrophenol*. Das ursprünglich benutzte Cumol war offenbar noch phenolhaltig. Selbst durch wiederholtes Destilliren über Natrium kann das rohe Cumol nicht ganz vom Phenol befreit werden.

---

# Ueber Crotonsäure.

Von Carl Bulk.

(Ann. Ch. Pharm. 139, 62.)

Die Crotonsäure wurde aus dem im Senföl vorkommenden und daraus nach dem Verfahren von Will abgeschiedenen Cyanallyl dargestellt. Bei öfterem Schütteln genügt ein mehrstündiges Erhitzen des Gemenges von Cyanallyl mit überschüssiger Kalilauge in zugeschmolzenen Röhren auf 100° zur vollständigen Umwandlung in Crotonsäure. Letztere wird dann durch Destillation mit wässriger Schwefelsäure gewonnen. Aus concentrirten wässrigen Lösungen scheidet sich die Säure beim Abkühlen in nadelförmigen Krystallen ab, beim Verdunsten über Schwefelsäure bilden sich schönere Krystalle, die sich als tafelförmig erscheinende, monoklinometrische Combinationen auffassen lassen. Sie siedet bei 183,8° (187° corr.) und färbt sich dabei nur unbedeutend, sie schmilzt bei 72°, erstarrt wieder bei 70,5°, verdunstet schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich stark und riecht eigenthümlich, entfernt an Buttersäure erinnernd. — Die Salze verhalten sich denen der Buttersäure sehr ähnlich. Das *Natronsalz* ist eine in Wasser leicht lösliche, aber nicht zerfliessliche, perlmutterglänzende krystallinische Masse, löst sich in 72,6 Thln. 97 procentigen Alkohols von 14° und verliert bei längerem Erhitzen auf 100° Crotonsäure. Das *Kalisalz* ist eine zerfliessliche strahlig krystallinische Masse. Das *Barytsalz* bildet leicht lösliche strahlig gruppirte Krystalle, die feucht, ebenso wie das Kali und Natronsalz nach Crotonsäure riechen. Die Lösung des *Zinksalzes* wird durch Alkohol nicht merklich getrübt, scheidet aber bei längerem Kochen ein weisses Pulver, wahrscheinlich ein basisches Salz ab. Beim Verdampfen im Wasserbade bleiben perlmutterglänzende Krystallschuppen, die sich in Wasser nur theilweise, leicht aber in wässriger Crotonsäure lösen. Das *Bleisalz* ist ein weisser Niederschlag, der etwas schwerer löslich, als das buttersaure Blei ist. Die wässrige Lösung setzt beim langsamen Verdunsten wasserklare, deutlich ausgebildete Krystallnadeln ab, die beim Trocknen weiss werden. — In der Lösung des Natronsalzes geben: Kupfervitriol einen blaugrünen, Eisenchlorid einen orangefarbenen, Silberlösung einen weissen käsigen, aus heissem Wasser krystallisirenden Niederschlag.

Metallisches Zink löst sich in wässriger Crotonsäure unter Wasserstoffentwicklung zu crotonsaurem Zink. Fügt man aber von Zeit zu Zeit etwas Schwefelsäure hinzu, so geht die Crotonsäure allmälig vollständig in Buttersäure über. Die so erhaltene Buttersäure erwies sich in jeder Hinsicht als identisch mit der Gährungsbuttersäure. Sie erstarrte, wie diese, bei — 14°, schmolz bei — 12°, siedete bei 165° und hatte bei 13,5° das spec. Gewicht 0,9850. Wenn man die wässrige Lösung der Crotonsäure mehrere Tage lang mit Natriumamalgam digerirt, geht sie ebenfalls in Buttersäure über.

Der Verf. hat sich überzeugt, dass die aus künstlichem, nach der Angabe von Claus (Ann. Ch. Pharm. 131, 61) bereitetem Cyanallyl dargestellte Crotonsäure im Wesentlichen dieselben Eigenschaften hat, wie die Säure aus dem Cyanallyl des Senföls.

Versetzt man die wässrige Lösung der Crotonsäure mit Brom, so verschwindet letzteres sehr schnell, die Flüssigkeit bleibt, wenn kein Ueberschuss von Brom angewendet wird, vollkommen wasserhell und hinterlässt beim Verdampfen im Wasserbade oder im Vacuum ein Gemenge einer festen und einer syrupförmigen, fortwährend Bromwasserstoff aushauchenden Säure. Lässt man Bromdampf auf krystallisirte Crotonsäure einwirken, so entsteht nur die feste Säure, mischt man dagegen beide in wässriger Lösung, so bildet sich vorzugsweise der syrupförmige Körper und daneben entsteht Bromwasserstoffsäure. In ätherischer Lösung scheint das Brom nicht auf Crotonsäure einzuwirken. Die durch Umkrystallisiren gereinigte feste Säure bildet wasserhelle, dem monoklinometrischen System angehörende, in Wasser ziemlich leicht lösliche Krystalle, die bei 78° schmelzen und bei 75,5° wieder erstarren. Eine Brombestimmung entsprach eher der Formel der Dibromcrotonsäure $\text{€}_4H_4Br_2\Theta_2$, als der der Dibrombuttersäure. Das *Natronsalz* dieser Säure bildet sehr leicht lösliche, perlmutterglänzende faserige Krystalle, das *Kalisalz* ist zerfliesslich, das *Silbersalz* ist ein weisser, in Wasser nur schwer löslicher Niederschlag, aus dem beim Kochen mit Wasser der ganze Silbergehalt als Bromsilber abgeschieden wird.

Die neben der festen Säure sich bildende, nicht krystallisirbare Säure ist nach der Behandlung mit Wasser eine klare, zähe, in Wasser ziemlich schwer lösliche Masse, die auch beim Verdampfen der alkoholischen oder ätherischen Lösung oder bei nochmaliger Behandlung mit Brom nicht krystallinisch wird. Sie löst sich in kohlensaurem Natron und liefert damit ein zerfliessliches amorphes Salz, dessen Lösung mit salpetersaurem Silber einen gelblich weissen, schon nach kurzer Zeit sich zersetzenden Niederschlag giebt. Die Analyse der Säure zeigt nur, dass sie weit weniger Brom enthält, als die feste Säure. Vielleicht besteht sie der Hauptsache nach aus Monobromcrotonsäure[1]).

---

1) Die Resultate des Verf. stehen in vollständigem Widerspruch mit den Angeben von Körner (diese Zeitschr. N. F. 2, 160), nach denen Natriumamalgam auf die Crotonsäure gar nicht einwirkt und mit Brom ein bei 90° schmelzendes Additionsproduct von der Zusammensetzung der Dibrombuttersäure entsteht. F.

## Ueber übersättigte Lösungen.

Von Lecoq de Boisbaudran.

(Compt. rend. 63, 95.)

Der Verf. hat nicht nur durch Abkühlen heissgesättigter Lösungen übersättigte Lösungen darstellen können, sondern auch durch Vermischen der beiden Bestandtheile bei gewöhnlicher Temperatur in geschlossenen Gefässen und durch Verdunsten einer kalt bereiteten gesättigten Lösung bei gewöhnlicher Temperatur.

Uebersättigte Lösungen krystallisiren stets, wenn man sie genügend stark abkühlt. Je concentrirter eine solche Lösung ist, um so geringer ist die hierzu erforderliche Kälte. Oberhalb der Temperatur des freiwilligen Krystallisirens wird die Uebersättigung nur durch die Berührung mit bereits gebildeten Krystallen aufgehoben.

Die übersättigte Lösung eines Salzes krystallisirt durch die Berührung mit einem Krystall eines isomorphen Salzes, vorausgesetzt, dass die Lösung eine bestimmte Concentration besitzt. Den Angaben Jeannel's (d. Zeitschr. N. F. 2, 108) entgegen, bilden auch krystallwasserfreie Salze übersättigte Lösungen. Eine übersättigte *Salpeter*lösung scheidet bei einer bestimmten Temperatur rhomboedrische Krystalle aus. Berührt man diese mit Krystallen des gewöhnlichen, prismatischen Salzes, so werden sie augenblicklich undurchsichtig und sind sie noch mit der übersättigten Lösung befeuchtet, so bedecken sie sich mit Nadeln.

Folgende Erscheinungen beruhen auf der Bildung übersättigter Lösungen. Mischt man in einem sorgfältig gereinigten und verschlossenen Gefäss die Lösung eines Kalksalzes mit schwefelsaurem Alkali, so wird die Fällung des Gypses erheblich verzögert. — Vermischt man ebenso in einem zugeschmolzenen Rohr Aetznatron mit Schwefelsäure, so tritt keine Krystallausscheidung ein. Stellt man den Versuch bei Luftzutritt an, so bildet sich Glaubersalz. Ebenso verhält sich das Gemenge von schwefelsaurer Thonerde und schwefelsaurem Kali. Nur bei Luftzutritt bildet sich Alaun. — Verdunstet man eine Glaubersalzlösung bei gewöhnlicher Temperatur, im Vacuum oder unter normalem Druck, so erhält man eine übersättigte Lösung, die nicht durch Berührung mit Theilchen des etwa ausgeschiedenen Salzes krystallisirt, wohl aber bei Luftzutritt oder bei der Berührung mit einem Glaubersalzkrystall. Dieses widerspricht den Erfahrungen von Jeannel (d. Zeitschr. N. F. 1, 702 und 2, 108), stimmt aber mit den Beobachtungen von Gernez (d. Zeitschr. N. F. 2, 108) überein.

---

**Ueber die Constitution des Anethols.** Von Ladenburg und Leverkus. Die Verf. bestätigen die Beobachtung Erlenmeyer's (d. Zeitschr. N. F. 2, 430 u. 472), dass sich beim Behandeln des *Anethols* $C_{10}H_{12}O$ mit

Jodwasserstoff *Jodmethyl* bildet. Sie geben daher, mit Rücksicht auf das Verhalten des Anethols gegen Oxydationsmittel, diesem die rationelle Formel $C_6H_4\left\{\begin{matrix}\Theta CH_3\\C_3H_5\end{matrix}\right.$, betrachten das Anethol also als den *Methyläther* des *Allylphenols*. Sie hoffen das Anethol demnach künstlich bilden zu können.
(Compt. rend. 63, 89.)

---

**Baryum im Platin.** Von K. Kraut. Ein Platindraht aus einer dem Verf. nicht bekannten Fabrik ertheilte beim Erhitzen zum vollen Weissglühen und bis zu einer Temperatur, bei welcher haarfeiner Draht schmilzt, der Flamme eine intensiv grüne Färbung. Die Spectralbeobachtung zeigte, dass diese von Baryum herrührte. Der Verf. vermuthet, dass bei der Verarbeitung des fraglichen Platins Baryumsuperoxyd angewandt sei und aus demselben bei späteren Operationen reducirtes Baryum sich dem Platin beigemengt habe. (Zeitschr. anal. Chem. 4, 369.)

---

**Bestimmung des Schwefels in seinen Verbindungen mit Metallen bei Gegenwart von Schwefelsäure.** Von Dr. O. Lindt. Die von H. Rose für solchen Fall vorgeschlagene Methode lässt sich auf folgende Weise vereinfachen. Man leitet über die in einem Porzellanschiffchen befindliche Substanz bei gelinder Wärme Chlorgas und lässt den entweichenden Chlorschwefel in Natronlauge eintreten, wo sich dann sofort Schwefelnatrium, unterschwefligsaures Natron, Chlornatrium und unterchlorigsaures Natron bildet. Die Zersetzung der Schwefelmetalle ist in kurzer Zeit beendet, man leitet aber noch 1—2 Stunden Chlorgas hindurch, so dass sich neben Chlornatrium chlorsaures Natron bildet, dampft zur Trockne und glüht heftig. In der erhaltenen Schmelze befindet sich dann aller Schwefel als Schwefelsäure. (Zeitschr. anal. Chem. 4, 370.)

---

**Bereitung des wasserfreien Eisenchlorürs.** Von F. Wöhler. Diese Verbindung lässt sich in grösseren Mengen leicht und schön krystallinisch durch Erhitzen von sublimirtem Eisenchlorid in einem Strom von trocknem Wasserstoffgas darstellen. Man erhitzt das in einem langen weiten Glasrohr befindliche Chlorid bis zur Verflüchtigung, so dass sich sein Dampf mit dem Wasserstoff mischt. Das Chlorür verdichtet sich in glänzenden farblosen Krystallblättchen. Erhitzt man das Rohr bis zum Glühen, so belegt sich das Glas mit einem Spiegel von metallischem Eisen.
(Ann Ch. Pharm. Suppl. 4, 255.)

---

**Ueber ein neues Palladiumsalz.** Von H. Baubigny. Die farblose Lösung des gelben Palladaminchlorürs in Ammoniak, die das Palladiaminchlorür enthält, verliert beim Verdunsten Ammoniak und es scheidet sich beim Erkalten ein Gemenge von Amin- und Diaminsalz aus. Benetzt man aber das Palladaminsalz zuvor mit Alkohol und behandelt es dann mit concentrirtem Ammoniak, so wird die Masse weiss, indem sie sich in Diaminsalz verwandelt. Durch Erwärmen löst sich dasselbe auf. Durch längeres Erwärmen bei höchstens 90° dampft das überschüssige Ammoniak ab. Setzt man anfangs zu viel Alkohol hinzu, so wirkt derselbe reducirend. Nachher kann noch etwas Alkohol zugesetzt werden. Beim Erkalten scheidet sich gelbes Palladaminchlorür aus unter gleichzeitiger Bildung von monoklinen Prismen des Palladdiaminchlorürs. Giesst man die Flüssigkeit davon ab, so bilden sich später darin Krystalle einer dritten Verbindung. Diese Krystalle sind tief honiggelb und Combinationen eines Quadratoctaëders mit einem geraden vierseitigen Prisma. Sie verwittern an der Luft und verwandeln sich unter Wasserverlust in Pseudomorphosen von Palladaminchlorür. Bei 140° verlieren sie auch Ammoniak, beim stärkeren Erhitzen sublimirt Salmiak und es bleibt Palladium zurück. In Alkohol ist das Salz

unlöslich. Seine Lösung in Wasser zersetzt sich bald, namentlich beim Erhitzen unter Abscheidung von gewöhnlichem Palladaminchlorür. Natronhydrat scheidet daraus schon in der Kälte Palladamin ab, ohne Entwicklung von Ammoniak. Salzsäure fällt das gewöhnliche gelbe Chlorür, ähnlich verhalten sich andere Säuren, selbst Essigsäure. — Die Zusammensetzung des Salzes ist $NPdH_3Cl + HO$, es ist also Palladaminchlorür mit 1 Aeq. Wasser. Die Bildung desselben, die indess nicht immer gelingt, findet nur bei Gegenwart von Alkohol statt. (Ann. Ch. Pharm. Suppl. 4, 253.)

---

**Ueber die relativen chemischen Intensitäten des directen und zerstreuten Sonnenlichtes.** Von H. E. Roscoe und Joseph Baxendell. Die Verf. haben die früher von Roscoe (Pogg. Ann. 124, 353) benutzten Beobachtungsarten angewendet, ihre an Beobachtungen reiche Arbeit scheint zu ergeben: 1. dass der Einfluss der Atmosphäre auf die brechbarsten und chemisch wirksamen Sonnenstrahlen durch Gesetze geregelt wird, welche gänzlich verschieden sind von denen, welche sich auf die Hypothese der Reflexion durch kleine Dunstbläschen stützen; 2. dass das Verhältniss der chemischen Intensität des directen Sonnenlichtes zum zerstreuten für eine bestimmte Sonnenhöhe an verschiedenen Orten kein constantes ist, sondern mit der Durchsichtigkeit u. s. w. der Atmosphäre wechselt; 3. dass dieses Verhältniss der „chemischen" Intensität nicht im geringsten übereinstimmt mit dem Verhältniss der „sichtbaren" Intensität, wie das Auge sie auffasst, indem die Atmosphäre eine 17,4 mal grössere Einwirkung auf die chemischen, als auf die sichtbaren Strahlen ausübt, wenn die Sonne die Höhe von 25° 16′ hat, und eine 26,4 mal grössere bei der Sonnenhöhe von 12° 3′. (Pogg. Ann. 128, 291.)

---

**Ueber die Rückbildung von Glycerin aus Trichlorhydrin.** Von Ed. Linnemann. Der Verf. hat seine früheren Versuche über die Bildung von Trichlorhydrin aus Isopropyljodür und Monochlorpropylen wiederholt und seine Angaben darüber bestätigt gefunden. In beiden Fällen bilden sich aber beträchtliche Quantitäten von Nebenproducten. Das Trichlorhydrin wirkt auf essigsaures Silber und Eisessig bei höherer Temperatur nicht ein, ebenso wenig auf die essigsauren Salze von Natron und Blei, auch beim Erhitzen mit Aetzkalk, Blei- und Quecksilberoxyd und Wasser wird, wie Geuther bereits gefunden hat, kein Glycerin regenerirt. Der Verf. erhielt bei dieser Reaction unter Abscheidung von Silber und Chlorsilber ein lösliches flockig krystallinisches Silbersalz, welches in seiner Zusammensetzung zwischen dem essigsauren und propionsauren Silber stand, und als ein Gemenge beider betrachtet werden kann. Nach den Versuchen Reboul's verwandelt Natriumäthylat das Trichlorhydrin zuerst in salzsauren Aethylglycidäther $C_3H_4,C_2H_5\Theta,Cl$, welcher durch Natriumäthylat abermals unter Bildung von Chlormetall angegriffen und wahrscheinlich in Diäthylglycidäther $C_3H_4,2C_2H_5\Theta$ verwandelt wird. Aus diesem Glycidäther hoffte der Verf. ein Glycerinderivat zu gewinnen, allein schon die Darstellung dieses Aethers gelang nicht. Durch Erhitzen von 100 Grm. Trichlorhydrin mit 200 Grm. Aetzkali in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst, wurden etwa 45 Grm. einer lauchartig riechenden, zwischen 100° und 120° vollständig überdestillirenden Flüssigkeit erhalten, welche ein Gemenge von zweifach-chlorwasserstoffsaurem Glycidäther mit äthylchlorwasserstoffsaurem Glycidäther war. Als dies Gemenge von Neuem mit der berechneten Menge Natriumäthylat in alkoholischer Lösung 20 Stunden im Wasserbade erhitzt wurde, schied sich allerdings wieder eine beträchtliche Menge Kochsalz aus, aber was aus der organischen Verbindung geworden war, blieb unklar, da weder durch Destillation noch durch Wasserzusatz irgend eine eigenthümliche Substanz erhalten werden konnte. Auch Liebermann's Propargyläther hatte sich nicht gebildet, wenigstens gelang es dem Verf. nicht,

die Silberverbindung desselben durch Zusatz von Silberlösung zu dem alkoholischen Destillat zu erhalten[1]. (Ann. Ch. Pharm. 139, 17.)

---

**Vorläufige Mittheilung über den Phenyläther.** Von C. Lesimple. Mischt man Phosphorsäure-Phenyläther mit überschüssigem, pulverisirtem, vorher frisch ausgeglühtem Aetzkalk und erhitzt allmälig, so tritt plötzlich Reaction unter starker Wärmeentwicklung ein und bei fortgesetztem Erhitzen destillirt ein öliger Körper über. Gleichzeitig treten in Folge tiefergehender Zersetzung Gase auf und Kohle scheidet sich ab. Das Destillat wurde zur Entfernung von unzersetztem Phosphorsäure-Phenyläther mit starker Kalilauge gekocht, das Ungelöste einige Male mit Wasser ausgewaschen und die rückständige butterartige Masse abgepresst. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol wurden kleine farblose Kryställchen erhalten, welche bei 80° schmolzen und erst bei 51° wieder erstarrten. Die Analyse ergab die Formel $(\Theta_{12}H_5)_2\Theta$. Der Verf. glaubt diesen Körper eher für den wirklichen Phenyläther halten zu dürfen, als die von List und Limpricht durch Destillation von benzoësaurem Kupfer erhaltene ölige Verbindung.
(Ann. Ch. Pharm. 138, 375.)

---

**Ueber die Einwirkung von Manganhyperoxyd auf Kupferlösungen.** Von Dr. Werner Schmid. Nach Thénard setzt sich Wasserstoffsuperoxyd mit Kupferoxyd um nach der Gleichung

$$CuO + HO_2 = CuO_2 + HO$$

Auf dieselbe Weise wirkt das Mangansuperoxyd sowohl als Hydrat, als auch wasserfrei. Beim Schütteln einer stark verdünnten Kupfersulfatlösung mit überschüssigem, aus reinen Mangansalzen mit unterchlorigsaurem Natron dargestelltem Mangansuperoxyd bringt man es leicht dahin, alles Kupfer aus der Lösung als Superoxyd zu fällen. Die Digestion muss in der Kälte geschehen. Obwohl die Einwirkung eine sehr langsame ist, ergab diese Methode dem Verf. doch nach dreiwöchentlicher Behandlung ein fast manganfreies Kupfersuperoxyd. (J. pr. Chem. 98, 136.)

---

**Ueber das Vorkommen von Harnsäure in einer Leiche.** Von R. Bender. Bei einer zwei Monate nach der Beerdigung wieder ausgegrabenen Leiche waren die Oberflächen des Gesichtes, des Magens und der Leber mit einer Menge kleiner weisser Flecke bedeckt, die bei der Untersuchung unter dem Mikroskop grösstentheils amorphe Körperchen, nur hier und da platte, meistens gelb gefärbte Tafeln zeigten. Der chemischen Untersuchung zufolge bestanden diese Körperchen aus Harnsäure, welche demnach in diesem Falle als Product der Verwesung stickstoffhaltiger Stoffe erzeugt zu sein scheint. (Arch. Pharm. [2] 126, 212.)

---

**Beitrag zur Kenntniss der Mohrrübe.** Von Dr. Fröhde und P. Sorauer. 1. *Stärke.* Zahlreiche mikroskopische Untersuchungen ergaben, dass die einzelnen Mohrrübensorten von einer verschwindend kleinen Menge bis zu mehreren Procent Stärke enthalten und dass bei der Bestimmung der Stärke jedenfalls die Jahreszeit in Betracht zu ziehen ist, da die Wurzeln im Herbst am meisten Stärke enthalten. Die Vertheilung derselben ist im Allgemeinen der Art, dass die meiste Stärke in der Rinde und den Markstrahlen, von aussen nach innen zu abnehmend, abgelagert ist. Die Grösse der einzelnen Körner ist sehr verschieden. 2. *Sogenanntes Carotin.* Die rothen Krystalle, welche sich in dem Gewebe der Mohrrübe finden, erscheinen gewöhnlich in nach einer Richtung vorzugsweise verlängerten Täfelchen oder als Nadeln, deren Endflächen meistens nicht recht deutlich ausgebildet sind. Ihre Farbe ist gewöhnlich ziegelroth oder mennigroth, bisweilen sehr

---

1) Vergl. hierüber Baeyer, diese Zeitschr. N. F. 2, 380. F.

lebhaft und geht auch nicht selten in Rosenroth und Violett über. In einigen Sorten hat sich die Farbe in Fleischroth oder Blassroth umgeändert und verblasst bisweilen so weit, dass die Krystalle beinahe weiss erscheinen und man bemerkt, wiewohl selten, derartig abgeblasste Krystalle, die an dem einen Ende fast weiss sind, während das andere noch schwach röthlich gefärbt erscheint. Im Sonnenlichte und bei Behandlung mit unterchlorigsaurem Natron verschwindet die Farbe. Durch concentrirte Schwefelsäure werden die Krystalle schön dunkelblau, durch verdünnte nur lebhafter roth gefärbt. Jod und Schwefelsäure, sowie Chlorzinkjodlösung färben sie ebenfalls blau, Jodlösung allein färbt sie grünlich, Eisenchlorid und Salzsäure blau. Die Verf. haben diese Krystalle nach dem von Zeise und Husemann angegebenen Verfahren dargestellt. Sie erhielten sie stets in Gruppen von mehreren grösseren und kleineren rhombischen Täfelchen, niemals, wie Husemann angiebt, in Würfeln. Die Winkelbestimmung an diesen Krystallen und die Reactionen derselben, führen die Verf. zu der Vermuthung, *dass dieses sogenannte Carotin nichts Anderes sei, als mit Farbstoff imbibirtes Cholesterin.* Mit dieser Annahme stimmt der gefundene Kohlenstoffgehalt in Husemann's Analysen sehr gut überein, im Wasserstoffgehalt aber findet Differenz von 2 Procent statt. Da nun Zeise aus seinen Analysen schloss, dass das Carotin die Zusammensetzung des Terpentinöls habe und der Wasserstoffgehalt dieses Kohlenwasserstoffs mit dem des Cholesterins genau übereinstimmt, so glauben die Verf., dass der Wasserstoffgehalt von Husemann unrichtig bestimmt sei. Husemann's sogenanntes Hydrocarotin scheint wasserhaltiges Cholesterin, frei von Farbstoff, zu sein. (Arch. Pharm. [2] 126, 193.)

---

**Ueber die Beziehungen des Rosanilins zur Rosolsäure.** Von H. Caro und J. A. Wanklyn. Mit den nachstehenden rationellen Formeln stehen Rosanilin und Rosolsäure in naher Beziehung:

$$C_2\begin{cases} N.C_6H_5.H \\ N.C_6H_5.H \\ N.C_6H_5.H \\ H \end{cases} \qquad\qquad C_2\begin{cases} O.C_6H_5 \\ O.C_6H_5 \\ O.C_6H_5 \\ O.H \end{cases}$$

Rosanilin. Rosolsäure.

Die Verf. haben deshalb salpetrige Säure auf Rosanilin einwirken lassen und dabei wirklich Rosolsäure erhalten. Versetzt man die saure Lösung eines Rosanilinsalzes mit salpetriger Säure, so scheidet sich eine Diazo-Verbindung ab, welche explosive Salze bildet und beim Kochen mit Salzsäure unter Stickgasentwicklung in Rosolsäure übergeht. Durch quantitative Versuche wurde fesgestellt, dass die Zersetzung nach den Gleichungen verläuft:

$$C_{20}H_{19}N_3 + 3NHO_2 = C_{20}H_{10}N_6 + 6H_2O \text{ und}$$
$$C_{20}H_{10}N_6 + 3H_2O = C_{20}H_{16}O_3 + 6N$$

Die so erhaltene Rosolsäure stimmt mit der Säure überein, welche Schmidt und Kolbe (Ann. Ch. Pharm. 119, 169) durch Behandeln des Phenols mit Oxalsäure und Schwefelsäure erhalten haben und die gegenwärtig bereits im Handel vorkommt. Nur zeigte die Säure aus dem Rosanilin nicht die Eigenschaft der Letzteren, durch Versetzen der Lösung ihrer Salze mit rothem Blutlaugensalz dunkler zu werden. Es rührt das aber nur davon her, dass die Säure von Schmidt und Kolbe *Leucorosolsäure*, durch weitere Reduction aus Rosolsäure gebildet, beigemengt enthält. Denn reducirt man Rosolsäure durch Zink, so erhält man eine Säure, die durch rothes Blutlaugensalz dunkler wird. Behandelt man andererseits die aus Phenol erhaltene Rosolsäure mit Blutlaugensalz, so entsteht eine Säure, die sich genau wie die Säure aus dem Rosanilin verhält. — Nach der obigen Formel wäre Rosolsäure $C_{20}H_{16}O_3$, während Kolbe und Schmidt aus ihren

Analysen die Formel $C_{20}H_{16}\Theta_4$ ableiten. Aber ebenso gut passt $C_{20}H_{18}\Theta_4 = C_{20}H_{16}\Theta_3 + H_2\Theta$. (Chem. News, 14, 37.)

---

**Zur Geschichte der Kalk- und Magnesiasalze.** Von T. St. Hunt. Sehr reiner Dolomit von *Galt* (West-Canada) wurde in Salzsäure gelöst und mit einem kleinen Ueberschuss von Sodalösung versetzt. Die erst kleisirige Masse verwandelte sich nach längerem Stehen in prismatische Krystalle, deren Zusammensetzung der Formel $C_2MgCaO_6 + 5HO$ entsprach. Die Krystalle enthielten noch 2 Proc. Soda. Wurde die Dolomitlösung mit einer ungenügenden Menge Soda gefällt, so bildeten sich erst nach viel längerem Stehen Krystalle, die aber viel mehr Kalk enthielten. Versetzt man eine *Chlorcalcium*lösung, die im Cc. 0,0555 Grm. CaCl enthält, mit *Soda*lösung (0.053 Grm. im Cc.), so löst sich der zuerst entstehende Niederschlag in Chlorcalcium- oder auch in Bittersalzlösung leicht auf. Man kann so Lösungen bereiten, die 0,8—1,2 Grm. $CaOCO_2$ im Liter enthalten. Die Lösungen sind verhältnissmässig sehr beständig. Nach langem Stehen setzen sich die bekannten Krystalle des kohlensauren Kalkes $CaO.CO_2 + 5HO$ ab. Durch Alkohol wird kohlensaurer Kalk gefällt. — *Kohlensaure Magnesia* ist unter diesen Umständen noch löslicher. In 1 Liter einer 6 proc. Bittersalzlösung, die noch etwas Kochsalz enhielt, blieben 5 Grm. $MgOCO_2$ gelöst. Beim Erhitzen entstand ein Niederschlag, der in der Kälte wieder verschwand.

Obgleich Gypslösung sich bekanntlich leicht mit kohlensaurer Magnesia umsetzt, so ist doch Gypslösung ohne Wirkung auf Dolomit. — Erhitzt man ein Gemenge von kohlensaurer Magnesia und kohlensaurem Kalk durch Fällen einer äquivalenten Mischung eines Kalk- und Magnesiasalzes bereitet, mit Wasser auf 120—130° 1—2 Stunden lang, so bildet sich Dolomit.

(Amer. Journ 42, 49.)

---

**Zum Nachweis des Jodes.** Von C. Lea. Der Verf. empfiehlt zu der bekannten Jodstärkereaction das Jod durch *Chromsäure* in Freiheit zu setzen. Man versetzt die zu prüfende Lösung mit Stärkekleister, giebt einen Tropfen einer verdünnten Lösung von doppelt-chromsauren Kali und dann einige Tropfen Salzsäure hinzu. Dadurch konnte das Jod noch in den verdünntesten Lösungen nachgewiesen werden. (Amer. Journ 42, 109.)

---

**Apparat zur Darstellung der Flusssäure.** Von P. W. Dexter. An ein Bleirohr von 6 Zoll Höhe und 3½ Zoll innerem Durchmesser wird ein Boden angegossen und am oberen Ende ein kurzes, aufwärts gerichtetes, bleiernes Ableitungsrohr gelöthet. An Letzteres befestigt man ein gebogenes Platinrohr, welches mit Gold an den durchlöcherten Boden eines umgekehrten Platintiegels gelöthet wird. Die Bleiretorte wird durch einen mit Gyps verschmierten Bleideckel verschlossen. Der Platintiegel am Ende des Platinrohrs bewirkt, dass ein Zurücksteigen des vorgeschlagenen Wassers verhindert wird. (Amer. Journ. 42, 110.)

---

**Apparat zum Entwickeln von Gasarten** (HS, H, $CO_2$ . .) Von E. Reichardt. Eine grössere (Säure-) Flasche und eine kleinere Flasche (für Zink, Schwefeleisen u. s. w.) sind beide durch einen doppelt durchbohrten Kork verschlossen, in welchem eine kurze Ableitungsröhre, gleich unterhalb des Korkes mündend, und eine lange bis auf den Boden jeder Flasche gehende Röhren sich befinden. Die beiden langen Röhren sind durch einen Cautschuckschlauch verbunden, der durch einen Quetschhahn verschlossen werden kann. Die grössere Flasche enthält die Säure und durch Ansaugen kann man die Säure in die kleinere Flasche fliessen lassen. Hebt man die kleinere Flasche, so fliesst die Säure zurück.

(Polyt. Journ. 181, 69.)

---

## Verbindungen des Epichlorhydrins mit Chloriden und Anhydriden der Säuren.

Von P. Truchot.

(Compt. rend. 63, 273.)

Wie der Verf. früher (diese Zeitschr. N. F. 2, 94) berichtet, verbindet sich Epichlorhydrin (salzsaurer Glycidäther) $\text{Є}_3H_5ClΘ$ mit Säurechloriden zu Aethern des Glycerins. Die dort bereits erwähnten höher condensirten Verbindungen beschreibt der Verf. jetzt ausführlicher.

1. Erhitzt man 30 Stunden lang *Chloracetyl* mit Epichlorhydrin auf 100°, so geht bei der Rectification zunächst *Acetodichlorhydrin* über. Destillirt man dann unter einem Druck von 20 Millim. den Rückstand weiter, so geht bei 190° *Diglycerin-Acetotrichlorhydrin* $(\text{Є}_3H_5)_2.Θ_2.(\text{Є}_2H_3Θ).Cl_3$ und bei 230° *Triglycerin-Acetotetrachlorhydrin* $(\text{Є}_3H_5)_3Θ_3(\text{Є}_2H_3Θ)Cl_4$ über. Ersteres ist das Acetotrichlorhydrin des *Diglycerinalkohols* $(\text{Є}_3H_5)Θ.(HΘ)_4$ und Letzteres ebenso ein Derivat des *Triglycerinalkohols* $(\text{Є}_3H_5).Θ_2(HΘ)_5$. Man hat

$$2\text{Є}_3H_5ClΘ + \text{Є}_2H_3Θ.Cl = (\text{Є}_3H_5)_2Θ_2(\text{Є}_2H_3Θ)Cl_3$$
$$3\text{Є}_3H_5ClΘ + \text{Є}_2H_3Θ.Cl = (\text{Є}_3H_5)_3Θ_3(\text{Є}_2H_3Θ)Cl_4.$$

2. Durch 20stündiges Erhitzen von Epichlorhydrin mit *Essigsäure-Anhydrid* auf 200° wurde, neben *Diacetochlorhydrin,* ein Product erhalten, das unter einem Drucke von 20 Millim. bei 240° überdestillirte. Dieser Körper hat die Zusammensetzung $(\text{Є}_3H_5)Θ_3(\text{Є}_2H_3Θ)_4Cl = \text{Є}_3H_5ClΘ + 2(\text{Є}_2H_3Θ)_2Θ$. — Hier verhält sich das Epichlorhydrin also ganz abweichend und nähert sich mehr den Aldehyden.

---

## Ueber die Einwirkung von salpetrigsaurem Kali auf salzsaures Triäthylamin.

Von A. Geuther.

Heintz hat neuerlichst in seiner Abhandlung „über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Glycolamidsäuren“ (Ann. Ch. Pharm. 138, 315 und diese Zeitschr. N. F. 2, 468) meine auf die Versuche von Dr. W. Schultze gestützte Angabe (Jen. Zeitschr. 1, 494 und diese Zeitschr. N. F. 1, 121), „dass bei der Einwirkung von salpetrigsaurem Kali auf chlorwasserstoffsaures Triäthylamin das *nämliche Product* entsteht, wie bei der Einwirkung auf das Diäthylaminsalz“ für eine „irrige“ erklärt und dafür in einer besondern Mittheilung (Ann. Ch. Pharm. 138, 319 und diese Zeitschr. N. F. 2, 468), welche diesen Irrthum nachweisen soll, die Vermuthung ausgesprochen, das von uns beobachtete Auftreten von Nitrosodiäthylin habe seine Ent-

stehung dem Diäthylamin zu verdanken, das unserem Triäthylamin beigemengt gewesen wäre. „In dieser Vermuthung bestärkte mich der Umstand,“ sagt Heintz, „dass das zu diesen Versuchen verwendete Triäthylamin nur durch fractionirte Destillation gereinigt worden war, wodurch bekanntlich diese Substanz durchaus nicht in reinem Zustande gewonnen werden kann.“ Wenn das heissen soll, es ist unter allen Umständen unmöglich durch fractionirte Destillation Triäthylamin rein von Diäthylamin zu erhalten, so ist es unrichtig, soll es aber blos heissen, es ist unter gewissen Umständen unmöglich, so habe ich nichts dagegen einzuwenden. Denn, hat man z. B. ein Gemenge von viel Triäthylamin und wenig Diäthylamin, so gelingt es nach der von uns angewandten Art der fractionirten Destillation ganz leicht eine grössere Menge reines Triäthylamin zu erhalten, hat man dagegen diese beiden Basen in nahezu gleicher Menge gemischt, so ist es in der That unmöglich eine erhebliche Menge reines Triäthylamin auf diesem Wege abzuscheiden. Das Thermometer kommt beim Siedepunct des Triäthylamins, immer ganz gleichmässig steigend, dann an, wenn der letzte Rest der Flüssigkeit übergeht. Die Schwierigkeit, welche bei Anwesenheit aller Aminbasen in nahezu gleicher Menge oder doch mit überwiegendem Aethylamin und Diäthylamin nach den Versuchen von Hofmann (Chem. Centralbl. 1861, 628) und Lea (Will, Jahresber. f. 1864, 75) für eine *Trennung* durch fractionirte Destillation vorliegt, war bei dem von uns erhaltenen Product fast nicht vorhanden, da es uns gar nicht auf eine Trennung aller, sondern nur auf die Reindarstellung des Triäthylamins ankam, dann aber auch, weil wir gar nicht die durch Einwirkung von Ammoniak auf Jodäthyl unmittelbar sich bildenden Salze zur Darstellung der Basen verwandt haben, sondern wie gewöhnlich verfuhren und die bei der ersten Einwirkung entstehenden in Freiheit gesetzten Basen von Neuem in alkoholischer Lösung auf Jodäthyl einwirken liessen und dasselbe mit den freien Basen der nun entstandenen Salze wiederholten. Die aus der Zersetzung der jetzt erhaltenen Salze hervorgehenden flüchtigen Basen bestanden der Hauptsache nach natürlich aus Triäthylamin und mit ihnen gelingt durch fractionirte Destillation in der von uns angegebenen Weise die Reindarstellung des Letzteren vollkommen.

Dass Erfahrungen über die Reinheit des so gewonnenen und zu unseren Versuchen benutzten Triäthylamins, wie constanten Siedepunct, gemacht waren, steht in jener Publication und war auch ausserdem so selbstverständlich, als genau uns die Einwirkung des salpetrigsauren Kali's auf Diäthylaminsalz bekannt war, und nur mit Verwunderung habe ich desshalb die Heintz'sche Entdeckung, dass „reines Triäthylaminsalz durch Kochen mit salpetrigsaurem Kali im Wesentlichen (?) unverändert bleibt,“ zu lesen vermocht.

Die folgenden Versuche, welche ich in Gemeinschaft mit Herrn Stud. Scheitz ausgeführt habe, zeigen

1. dass das nach obiger Methode erhaltene Triäthylamin vom constanten Siedepunct 89° frei ist von Diäthylamin:

2. dass in *concentrirter* Lösung das salzsaure Triäthylamin durch salpetrigsaures Kali „das *nämliche Product*" liefert, wie das salzsaure Diäthylamin, nämlich Nitrosodiäthylin, sich also so verhält, wie Dr. W. Schultze beobachtet hat, dass in verdünnter Lösung dagegen nur geringe Zersetzung eintritt, und

3. dass bei dieser Behandlung das Triäthylamin vollständig verschwindet.

*1. Versuch.* Triäthylamin, durch fractionirte Destillation erhalten, wurde in salzsaures Salz verwandelt und in mässig concentrirter Lösung mit salpetrigsaurem Kali im Ueberschuss zusammengebracht. In der Kälte keine Einwirkung, beim Kochen wird, ohne dass ölige Tropfen erscheinen, ein sich allmälig schwach gelb färbendes und den Geruch nach Nitrosodiäthylin in geringem Grade besitzendes Destillat erhalten. Je weiter die Concentration fortschreitet, desto deutlicher der Geruch, bis, bei beginnender Ausscheidung von Chlorkalium im Kölbchen, dauernd ölige Tropfen von Nitrosodiäthylin erscheinen. Das angewandte salzsaure Triäthylamin verhielt sich, wie der 2. Versuch zeigt, demnach genau so, wie sich bei gleichem Concentrationsgrad nachgewiesenermassen reines Salz verhält und muss eben desshalb als reines gelten.

*2. Versuch.* Eine neue Menge Chlorwasserstoffsalz des durch fractionirte Destillation erhaltenen Triäthylamins wurde mit Ueberschuss von salpetrigsaurem Kali in Lösung versetzt und bis zur beginnenden Abscheidung von Chlorkalium eingekocht, sodann erkalten gelassen und mit concentrirter Natronlauge im Ueberschuss behandelt. Es schied sich eine ölige Schicht ab, die überdestillirt und über festem Natronhydrat entwässert den Siedepunct des Triäthylamins besass. Diese Base wurde nun in salzsaures Salz verwandelt und davon ein Theil zur Bildung des Platindoppelsalzes benutzt in der Art, dass es mit einem Ueberschuss von neutraler Platinchloridlösung versetzt und über Schwefelsäure bis zur vollständigen Krystallisation verdunsten gelassen wurde. Die durch Waschen mit einem Gemisch von absolutem Alkohol und Aether vom anhängenden Platinchlorid befreiten grossen Krystalle gaben, nach dem Trocknen bei 100° Herrn Scheitz folgenden Platingehalt: 0,693 Grm. hinterliessen nach vorsichtigem Glühen 0,2224 Grm. reines Platin, d. h. 32,1 Proc., also genau so viel, als reines Triäthylamindoppelsalz hätte geben müssen.

Der andere Theil dieses, also völlig reinen salzsauren Triäthylamins wurde nun mit einer zur Zersetzung *nicht hinreichenden* Menge salpetrigsauren Kalis in Lösung versetzt und abermals destillirt, es traten dieselben Erscheinungen ein, wie im 1. Versuch. Die Destillation wurde bis fast zur Trockne und beginnender Bräunung des Rückstandes fortgesetzt. Da sich in demselben keine Spur von salpetriger Säure mehr nachweisen liess, wurde er mit Natronlauge behandelt und das dadurch abgeschiedene Triäthylamin nach dem Abdestilliren wieder in salzsaures Salz verwandelt und nun *mit Ueberschuss* von salpetrigsaurem Kali der nämlichen Operation unterworfen.

Es traten die nämlichen Erscheinungen ein, wie im 1. Versuch. Als die Reaction zu Ende und die Masse fast trocken war, liess sich beim Uebergiessen mit Natronlauge daraus keine Spur einer flüchtigen Base mehr frei machen, dagegen liess sich noch vorhandene salpetrige Säure leicht nachweisen.

Somit ist also *vollkommen richtig* und nicht „irrig", was ich früher (a. a. O. 495) angegeben habe, „dass bei der Einwirkung von salpetrigsaurem Kali auf chlorwasserstoffsaures Triäthylamin das *nämliche Product* entsteht, wie bei der Einwirkung auf das Diäthylaminsalz."

Was das eine Mgt. Leuchtgas anlangt, welches hierbei vom Triäthylamin sich trennt, so war ich früher der Meinung, es möchte mit den beiden gleichfalls frei werdenden Mgtn. Wasser zusammengehen und Alkohol bilden. Es giebt indess noch eine andere Möglichkeit, dass nämlich dieses Mgt. Leuchtgas zu einem Mgt. Triäthylaminsalz geht und Tetraäthylenammoniak-(Tetraäthylammonium)-Salz bildet, das unter diesen Umständen nicht zersetzt werden würde.

$$2\left[\left.\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_4\\C_2H_4\end{matrix}\right\} H_3N,HCl + KO,NO_3\right] = C_4H_{10}N_2O_2$$

$$+ \left.\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_4\\C_2H_4\\C_2H_4\end{matrix}\right| H_3N \left|\begin{matrix}HO\\NO_3\end{matrix}\right. + 2HO + 2KCl$$

Dass die Reaction wirklich so verläuft, lässt mich vermuthen, einmal die verhältnissmässig geringe Menge von entstehendem Nitrosodiäthylin, sodann aber auch, dass es nicht gelang neben diesem Zersetzungsproduct Alkohol zu finden.

Jena, Mitte August 1866.

---

## Ueber die Entstehung von Blausäure aus Methylamin.

Von Bernhard Tollens.

Nach den kürzlich veröffentlichten Resultaten von Berthelot (diese Zeitschr. N. F. 2, 159) wird bei der unvollständigen Verbrennung von Kohlenwasserstoffen vorzugsweise der Wasserstoff oxydirt und das kohlenstoffreiche Acetylen gebildet.

Ich habe über einen ähnlichen Vorgang zu berichten.

Eine gleiche Oxydation des Wasserstoffs tritt beim Anzünden einer wässrigen Lösung von Methylamin ein, Wasserstoff wird oxydirt und Kohlenstoff mit Stickstoff bleibt als Cyanwasserstoff zurück.

Eine an einem Glasstabe oder in einem Schälchen befindliche Methylaminlösung brennt mit blassbläulicher Flamme, und in der rückständigen Flüssigkeit lässt sich die Blausäure schon durch den Geruch, sowie mit der grössten Evidenz durch Eisenoxyduloxydsalz, und

die Rhodanbildung beim Abdampfen mit Schwefelammonium nachweisen. Parallelversuche mit nicht abgebranntem Methylamin zeigten die völlige Abwesenheit von Cyanverbindungen in demselben an.

Dieser Vorgang lässt sich als entgegengesetzt der von Mendius (Ann. Ch. Pharm. 121, 139) beschriebenen Reaction betrachten, durch welche er bekanntlich aus Blausäure mit nascirendem Wasserstoff Methylamin, aus Cyanmethyl Aethylamin dargestellt hat u. s. w.

$$ЄH_3NH_2 + Θ_2 = ЄHN + 2H_2Θ$$

Es müsste also auf analoge Weise durch Verbrennung oder mittelst anderer Oxydationsmittel aus Aethylamin Cyanmethyl (Acetonitril), aus Amylamin Valeronitril entstehen, und aus diesen mittelst Kali die entsprechenden Säuren[1]).

Man hätte einen neuen Weg, aus dem Alkohol mittelst der Aminbase in die entsprechende Säure überzugehen.

Möglicher Weise jedoch würde hierbei auch der Kohlenstoff theilweise oxydirt werden, und ein Gemenge sämmtlicher homologen Cyanüre, sogar vielleicht Blausäure entstehen, analog der Entstehung so vieler homologen Säuren bei der Oxydation der Oelsäure oder der Bildung von Acetylen aus den verschiedensten Kohlenwasserstoffen. Dass aus Methylamin beim Leiten durch glühende Röhren oder Erhitzen mit Kalium Cyanverbindungen entstehen, ist übrigens von Würtz schon nachgewiesen worden, jedoch nicht durch eine so einfache, glatte Reaction.

---

Das zu diesen Versuchen verwandte *Methylamin* ist aus Häringslake, nach dem von Winkles und Hofmann (Ann. Ch. Pharm. 93, 321) angegebenen Verfahren zur Darstellung von *Trimethylamin*, dargestellt worden.

Die nicht gelbliche (W. und H. geben an, dass Trimethylamin brenne wie Aether), sondern bläuliche Flamme beim Verbrennen, sowie eine Platinbestimmung deuten jedoch darauf, dass in diesem Falle die erhaltene Base Methylamin ist. Das Platindoppelsalz enthielt 41,9 % Pt, das des Methylamins erfordert 41,59 %, während das des Trimethylamins nur 37,19 % verlangt. Mit voller Bestimmtheit werde ich dies jedoch natürlich erst nach ausgeführter Elementaranalyse behaupten können.

Von Salmiak ist das salzsaure Salz durch wiederholtes Lösen in absolutem Alkohol befreit worden.

Es ist übrigens sehr erklärlich, dass bei derartigen Zersetzungen, wie sie in der Häringslake stattfinden müssen, je nach dem Stadium oder unter sonstigen verschiedenen Bedingungen bald die eine, bald die andere dieser Basen entsteht.

Bonn. Laboratorium der Fabrik von Dr. L. C. Marquart.

---

1) Vergl. Anilinoxydation, Glaser, diese Zeitschr. N. F. 2, 308. H.

## Ueber den Ameisensäure-Allyläther.

Von Bernhard Tollens.

(Briefliche Mittheilung an F.)

Mit Herrn Kempf in Gemeinschaft habe ich bei der Darstellung von Ameisensäure nach Lorin (diese Zeitschr. N. F. 1, 692), als zuerst die Hitze nicht gehörig regulirt wurde, eine mit einem furchtbar Augen und Nase reizenden Geruch behaftete Säure erhalten, aus der sich durch Destillation eine mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit ausscheiden lässt, die diesen penetranten Geruch in erhöhtem Masse besitzt. Acroleïn ist nicht vorhanden, da der Siedepunct der Flüssigkeit bei 82° liegt und sich durch häufiges Fractioniren nur höher siedende Producte abscheiden lassen. Mit Kalihydrat erhitzt sie sich zum Sieden und es destillirt eine neutrale Flüssigkeit von ähnlich reizendem, jedoch mehr ätherischem Geruch und circa 95—105° Siedepunct über, während der Rückstand Silberlösung reducirt. Dies, wie der Siedepunct, lässt auf den noch nicht dargestellten Ameisensäure-Allyläther schliessen und wirklich haben mehrere Elementaranalysen auch annähernd dessen Zusammensetzung ergeben. Ein etwas zu hoch gefundener Kohlenstoffgehalt lässt auf die Beimengung eines höher in der Reihe stehenden Aethers schliessen. Vielleicht drückt folgende Gleichung die beim Erhitzen von Glycerin mit Oxalsäure stattfindende Zersetzung aus:

$$2\mathrm{C_3H_8O_3} = \left.\begin{matrix}\mathrm{C_3H_3O} \\ \mathrm{C_3H_5}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} + 4\mathrm{H_2O}$$

Glycerin Acrylsäure-Allyläther

Der Acrylsäure-Aethyläther zerlegt sich nach Redtenbacher beim Destilliren in Ameisensäure- und Essigsäure-Aether. Wahrscheinlich verhält sich der Acrylsäure-Allyläther ebenso. Auf diese Weise wäre das Auftreten höherer Producte erklärt. Vielleicht ist ausser dem Essigsäure-Allyläther auch Propionsäure-Allyläther vorhanden. Wir sind beschäftigt, die Sache weiter zu verfolgen.

Bonn, den 9. August 1866.

---

## Vorläufige Mittheilung über die Oxydationsproducte des Mesitylens.

Von Rudolph Fittig.

Bei der Behandlung des Mesitylens mit Chromsäure erhielt ich früher (diese Zeitschr. N. F. 1, 241), wenn die Oxydation zu Ende geführt wurde, nur Essigsäure, ich erwähnte aber bereits, dass bei unvollständiger Oxydation eine in Prismen krystallisirende Säure ent-

stehe und sprach die Vermuthung aus, dass es gelingen würde, dieses intermediäre Oxydationsproduct bei Anwendung von verdünnter Salpetersäure als Oxydationsmittel leichter zu erhalten. Der Versuch hat dies vollständig bestätigt.

Verdünnte Salpetersäure (1 Vol. concentrirte Säure und 2 Vol. Wasser) oxydirt das Mesitylen sehr leicht zu einer in Wasser sehr schwer löslichen Säure, welche ich *Mesitylensäure* nennen will. Man kocht zwei Tage, verdünnt dann mit vielem Wasser und destillirt so lange ab, als sich im Kühlrohr noch weisse Krystalle bilden. Die mit den Wasserdämpfen abdestillirte Säure wird abfiltrirt und zur Entfernung einer Spur Nitrosäure einige Zeit mit Zinn und Salzsäure gekocht. Sie krystallisirt aus siedendem Wasser in kleinen Nadeln, ist aber so unlöslich darin, dass sie sich nicht gut daraus umkrystallisiren lässt. Aus Alkohol, worin sie ausserordentlich leicht löslich ist, krystallisirt sie leicht in grossen, farblosen, durchsichtigen, prachtvoll ausgebildeten monoklinen Krystallen. Versetzt man die verdünnte alkoholische Lösung mit siedendem Wasser, bis eine bleibende Trübung eintritt, so krystallisirt die Säure beim Erkalten in breiten Blättchen und Nadeln, die nach dem Trocknen so vollständig das Aussehen der reinen Benzoësäure haben, dass selbst, wenn man Benzoësäure daneben hält, ein Unterschied beider Säuren nicht wahrzunehmen ist. Sie schmilzt bei $166^0$ und sublimirt schon unterhalb des Schmelzpunctes. Die Zusammensetzung der Mesitylensäure ist $\mathrm{C_9H_{10}O_2}$. Sie steht zum Mesitylen in demselben Verhältniss, wie die Benzoësäure zum Toluol.

$$\mathrm{C_9H_{12} + O_3 = C_9H_{10}O_2 = H_2O}$$

*Mesitylensaures Natrium* $\mathrm{Na,C_9H_9O_2}$ ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Die alkoholische Lösung hinterlässt beim freiwilligen Verdunsten zuerst einen sehr dicken Syrup, der nach einiger Zeit zu einer an der Luft nicht zerfliesslichen strahligen Krystallmasse erstarrt.

*Mesitylensaures Calcium* $\mathrm{Ca2(C_9H_9O_2)}$ ist ziemlich schwer löslich in Wasser und in heissem nicht mehr, als in kaltem. Beim Verdunsten scheidet es sich in Krystallkrusten ab.

*Mesitylensaures Baryum* $\mathrm{Ba2(C_9H_9O_2)}$ krystallisirt in grossen, farblosen seideglänzenden harten Prismen.

*Mesitylensaures Eisen.* Röthlich gelber, in Wasser unlöslicher Niederschlag, den Eisenchlorid in der Lösung des Natriumsalzes erzeugt.

*Mesitylensaures Silber* $\mathrm{AgC_9H_9O_2}$ krystallisirt in kleinen farblosen Nadeln, unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in siedendem.

*Mesitylensaures Kupfer.* Hellblauer, auch in heissem Wasser so gut wie unlöslicher Niederschlag.

*Mesitylensaures Blei.* Weisser, amorpher Niederschlag, in kaltem Wasser unlöslich, in heissem schwer löslich und daraus in feinen Nadeln krystallisirend.

*Nitromesitylensäure* $C_9H_9(NO_2)O_2$. Mesitylensäure löst sich leicht unter Erwärmung in kalter rauchender Salpetersäure und Wasser scheidet aus dieser Lösung nahezu reine Nitromesitylensäure ab. Dieselbe Säure entsteht bei der Darstellung der Mesitylensäure und bleibt nach dem Abdestilliren dieser in der rückständigen Lösung. Man filtrirt nach dem Erkalten, wäscht mit Wasser, löst in Soda, fällt wieder mit Salzsäure und stellt aus der so gereinigten Säure das Baryumsalz dar. Die ersten Krystallisationen desselben sind reines nitromesitylensaures Baryum, aus dem Salzsäure die Säure abscheidet. Sie ist sehr schwer löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol, aber weniger leicht als die Mesitylensäure. Aus Alkohol krystallisirt sie in gut ausgebildeten, fast farblosen, durchsichtigen Krystallen, die meistens das Aussehen flacher Rhomboëder haben, aber doch monoklin zu sein scheinen. Auf Zusatz von siedendem Wasser scheidet die alkoholische Lösung beim Erkalten breite, schwach gelblich gefärbte Blätter ab. Sie schmilzt bei 218° und sublimirt schon bei niedrigerer Temperatur in sehr langen, prachtvoll glänzenden völlig farblosen Nadeln.

*Nitromesitylensaures Baryum* $Ba2(C_9H_8NO_2O_2)$ krystallisirt bei langsamer Abscheidung aus der kalten Lösung in grossen harten Warzen mit 6 Mol. $H_2O$, beim Erkalten der sehr concentrirten heissen Lösung scheidet es sich als Krystallpulver mit 2 Mol. Wasser ab.

*Nitromesitylensaures Calcium* $Ca2(C_9H_8NO_2O_2)$ gleicht fast in allen Eigenschaften dem mesitylensauren Salz.

*Nitromesitylensaures Silber* ist ein voluminöser, schwach gelblicher Niederschlag.

*Verhalten der Mesitylensäure gegen Chromsäure.* Beim Kochen mit saurem chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure wird die Mesitylensäure rasch oxydirt. Unterbricht man die Oxydation nach einigen Stunden, sobald die Mesitylensäure verschwunden ist, so liefert die mit Wasser verdünnte Lösung bei der Destillation sehr viele Essigsäure und scheidet nach mehrtägiger Ruhe harte Prismen einer neuen Säure ab. Ein nicht unbeträchtlicher Theil dieser Säure aber bleibt gelöst und kann der Lösung durch Schütteln mit Aether entzogen werden. Diese Säure, welche ich *Trimesinsäure* nenne, ist, wie vergleichende Versuche zeigten, identisch mit der Säure, welche ich früher in kleiner Menge direct aus Mesitylen mit Chromsäure erhielt. Kocht man länger, als zum Verschwinden der Mesitylensäure nöthig ist, so nimmt die Essigsäure an Quantität beträchtlich zu, während die Trimesinsäure allmälig ganz verschwindet. Die *Trimesinsäure* krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen, glänzenden harten Prismen, sie ist in heissem Wasser ziemlich leicht und auch in kaltem Wasser nicht unbeträchtlich löslich. In Alkohol löst sie sich sehr leicht. Auf dem Platinblech erhitzt, verflüchtigt sie sich ohne vorher zu schmelzen, im Glasröhrchen beginnt sie bei sehr hoher Temperatur zu schmelzen, aber bevor noch die ganze Masse geschmolzen ist, verflüchtigt sie sich und sublimirt bei einigermassen vorsichtigem Erhitzen, wie es scheint, unzersetzt in farblosen Nadeln. Die Analyse ergab

die Formel $C_9H_6O_6$. Sie entsteht demnach aus der Mesitylensäure nach der Gleichung

$$C_9H_{10}O_2 + 6O = C_9H_6O_6 + 2H_2O.$$

Die Trimesinsäure ist eine sehr starke dreibasische Säure. Von ihren Salzen ist besonders characteristich und zur Erkennung und Reinigung der Säure sehr geeignet das

*Trimesinsaure Baryum* $Ba_32(C_9H_3O_6) + H_2O$. Versetzt man die verdünnte, schwach ammoniakalische Lösung mit neutralem Chlorbaryum, so erstarrt nach wenigen Augenblicken fast die ganze Flüssigkeit zu einem aus glänzenden verhältnissmässig grossen Nadeln bestehenden Krystallbrei. Das Salz ist in kaltem Wasser fast völlig unlöslich, in siedendem ausserordentlich schwer löslich. Aus der heiss gesättigten Lösung scheiden sich nach mehrtägigem Stehen wenige aber grössere, prächtig glänzende Nadeln aus, die zu unregelmässig verästelten Aggregaten verwachsen sind. Heisse Salzsäure zersetzt das Salz leicht unter Abscheidung der Trimesinsäure.

*Trimesinsaures Silber* $Ag_3C_9H_3O_6$ ist ein amorpher, anfangs sehr voluminöser Niederschlag.

---

Das Mesitylen verhält sich, wie diese Versuche zeigen, genau so, wie die Kohlenwasserstoffe der aromatischen Gruppe und zwar besitzt es in jeder Hinsicht die Eigenschaften, welche der Theorie nach dem Cumol (Trimethylbenzol) zukommen. Die Bildung der dreibasischen Trimesinsäure namentlich macht es unzweifelhaft, dass das Mesitylen drei oxydirbare Methylatome enthält. Aber die Mesitylensäure ist sehr verschieden von der Xylylsäure aus Cumol von Hirzel und Beilstein sowohl in ihren physikalischen Eigenschaften, wie namentlich auch im Verhalten gegen Chromsäure. Bei der Xylylsäure hält die Oxydation inne, sobald das zweite Methylatom oxydirt ist und es entsteht die der Terephtalsäure homolge und derselben in fast allen Eigenschaften gleichende zweibasische Säure. Bei der Mesitylensäure konnte selbst von der vorübergehenden Bildung einer zweibasischen Säure durchaus nichts wahrgenommen werden, die Oxydation erstreckt sich hier sofort auf alle drei Methylatome[1]). Es braucht wohl kaum bemerkt zu werden, dass die Mesitylensäure ebenfalls verschieden von Erlenmeyer's gleich zusammengesetzter Homotoluylsäure ist und dass, wenn man die Xylylsäure mit Kekulé für Dimethylphenylameisensäure hält, *sie überhaupt keine von den vier nach* Kekulé *und* Erlenmeyer *theoretisch möglichen Säuren* $C_9H_{10}O_2$ *ist.*

Weitere Versuche, mit denen ich noch beschäftigt bin, werden hoffentlich die Frage über die Constitution des Mesitylens der Entscheidung noch näher bringen.

1) Von Kekulé's aus Xylol dargestellter Xylylsäure, welche sich übrigens wohl als identisch mit der von Hirzel und Beilstein erweisen wird, unterscheidet sich die Mesitylensäure ebenfalls durch ihren um 44° höher liegenden Schmelzpunct.

# Neue Atomgewichtsbestimmungen.

Von J. S. Stas.

(Nouv. rech. sur les lois d. proport. chim. Brüssel, 1865. 305 S. 4.)

I.

Die klassische Arbeit, über welche wir im Folgenden berichten, zerfällt in 3 Theile. Im *ersten* widerlegt der Verf. den Einwurf Marignac's (Jahresber. 1860, 4), als könnten chemische Verbindungen, unter gewissen Umständen, ihre Elemente nicht ganz genau im Verhältniss ihrer Atomgewichte enthalten. Der Verf. stellte auf verschiedene Weise *Salmiak* dar, fand aber den Chlorgehalt desselben, durch Titriren mit Silberlösung bestimmt, vollkommen unveränderlich. — Auf die Reindarstellung des zu seinen Versuchen benutzten Materials hat der Verf. die höchste Sorgfalt verwendet.

Das *Silber* wurde theils durch Reduction von Chlorsilber mit Milchzucker und Kali, vortheilhafter aber durch Fällen mit schwefligsaurem Ammoniak bereitet. Zu diesem Zwecke wurde die Lösung des Münzsilbers in Salpetersäure zur Trockne verdunstet, der Rückstand, zur Zerstörung von etwa beigemengtem Platin, geschmolzen, dann in ammoniakhaltigem Wasser gelöst und mit der erforderlichen Menge schwefligsauren Ammoniaks versetzt. Die Reduction erfolgt in der Kälte langsam, rasch beim Erhitzen auf 60—70°. Die Silberlösung muss so verdünnt sein, dass sie höchstens 2 % Silber enthält. Das gefällte Silber wird mit ammoniakhaltigem Wasser gewaschen und dann mit concentrirtem Ammoniak übergossen. Beim Stehen an der Luft darf sich die Flüssigkeit nicht mehr blau färben. Etwas Silber geht aber dabei in Lösung. Es wurden bis zu 5 Pfund Silber auf einmal in Arbeit genommen. Um die Reinheit des Silbers zu prüfen, wurde es im Kalkofen im Knallgasgebläse erhitzt. Es schmolz, ohne sich mit einem Flecken zu bedecken, gerieth dann ins Sieden, wobei es einen hell*blauen* Dampf entwickelte (ein grünlicher Dampf deutet auf Kupfergehalt), und destillirte endlich *ohne Rückstand* über. Die Destillation dürfte das geeignetste Mittel sein, um sich chemisch reines Silber zu verschaffen.

Die geräumigen *Büretten* zum Titriren der Silberlösung befanden sich in einem Wasserbehälter von stets gleicher Temperatur. Die Normallösungen befanden sich in einem völlig geschwärzten Zimmer, das durch eine Gaslampe, mit gelbem Schirm, beleuchtet war. Silbertitrirungen bei diffusem Tageslicht geben nach dem Verf. nie völlig genaue Resultate. Das Titriren selbst geschah in einem schwarzen, mit Schieber versehenen Kasten, in welchem sich eine Lampe befand, deren Licht erst durch einen ganz runden Kolben, der mit einer Lösung von neutralem chromsauren Kalium gefüllt war, hindurchging. Nur eine schmale Schicht der zu titrirenden Lösung war überhaupt so beleuchtet. Durch diese Anordnung war es aber möglich in einem

Liter Lösung noch $^1/_{20}$ Milligrm. Silber nachzuweisen und nach gehörigem Abwarten, etwa von 15 Min., sogar $^1/_{50}$—$^1/_{100}$ Milligrm. Von dem reinen Silber wurden je 10 Grm. aufgelöst, mit Normalkochsalzlösung, enthaltend 5,42 Grm. NaCl, versetzt und der Ueberschuss des gelösten Silbers durch Titriren mit Normalkochsalzlösung bestimmt. So wurde der Procentgehalt des reinen Silbers gefunden = 99,994 —100,0⁰ im Mittel = 99,997 %.

Der *Salmiak* wurde in verschiedener Weise gereinigt. 1. Heissgesättigte, siedende *Salmiak*lösung wurde mit Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. gekocht, so lange noch Chlor entwich. Dann wurde Kalkhydrat zugegeben, das entweichende Ammoniak in Wasser aufgefangen und mit Salzsäuregas gesättigt. Der so gewonnene Salmiak wurde bei 100⁰ im Ammoniakstrome getrocknet und dann bei möglichst niedriger Temperatur in besonders dazu angefertigten Glaskolben sublimirt. Dieser Salmiak sublimirte ohne einen schwarzen Rückstand zu hinterlassen. — 2. *Schwefelsaures Ammoniak* wurde mit concentrirter Schwefelsäure bis zur beginnenden Zersetzung erhitzt, dann mit Salpetersäure bis zur Entfärbung versetzt und nun mit Kalkhydrat im Kochsalzbade erhitzt. Die weitere Behandlung wie oben. — 3. *Salpetersaures Kalium,* nach Stromeyer bereitet, wurde mit Zink und Eisendraht erhitzt. Das Zink war durch Schmelzen mit Soda und Salpeter oder mit Bleiglätte von Kohle befreit. Der Eisendraht war bei Luftzutritt geglüht und dann durch Wasserstoff reducirt. Dieses, wie das nach 1 und 2 bereitete Ammoniak riecht nur stechend, und nicht unangenehm, wie das Ammoniak des Handels. Der nach 3 bereitete Salmiak wurde im Vacuum in einer langen Glasröhre bei möglichst niederer Temperatur sublimirt. — Der in den übrigen Versuchen benutzte Salmiak wurde stets durch Erhitzen bis zur Dampfbildung vom beigemengten Ammoniak befreit.

Von allen diesen Salmiaksorten wurden bestimmte Mengen abgewogen und mit Silberlösung von gewöhnlicher Temperatur oder 100⁰ versetzt. Auf 100 Thl. Silber kamen stets 49,592—49,602 Thl. $NH_4Cl$, im Mittel 49,597. Wurden Salmiak und Silber nach abgerundeten Atomgewichten (14 und 108) abgewogen, so blieb stets ein Ueberschuss an Silber in der Lösung, der oft 100 Mal so viel betrug, als die Fehlerquellen der Methode. Demnach üben weder Temperatur noch Druck einen Einfluss auf die Zusammensetzung des Salmiaks.

Um die Unveränderlichkeit der Gewichtsverhältnisse der Elemente zu beweisen, welche die chemischen Verbindungen bilden, hat der Verf. Chlor-, brom- und jodsaures Silber durch schweflige Säure reducirt. In dem erhaltenen Chlorsilber . . . waren Cl und Ag genau in demselben Verhältnisse enthalten, wie im chlorsaurem . . . . Silber.

*Jodsaures Silber* durch Fällen von jodsaurem Kalium mit salpetersaurem Silber bereitet, ist unrein. Es enthält stets salpetersaures Silber beigemengt, das durch Waschen nicht zu entfernen ist. Nur durch Fällen mit schwefelsaurem oder unterschwefelsaurem Silber erhält man ein chemisch reines Präparat. Die Reduction mit schwefliger

Säure geschah bei *völligem* Luftabschluss und nur mit frisch bereiteter Säure. Die reine schweflige Säure erzeugt nämlich in einer Lösung von salpetersaurem oder schwefelsaurem Silber einen *weissen* Niederschlag von schwefligsaurem Silber. Wendet man aber eine am Licht gestandene Säure an, so ist der Niederschlag *grau*, durch beigemengtes Schwefelsilber. Eine solche Säure ist zur Reduction des jodsauren Silbers ganz unbrauchbar.

*Bromsaures Silber* darf nicht mit salpetersaurem Silber bereitet werden. Man fällt bromraures Kalium mit schwefelsaurem oder unterschwefelsaurem Silber. Der Niederschlag wird völlig gewaschen und zwei Mal aus Wasser umkrystallisirt. Um ein Freiwerden von Brom bei der Reduction zu vermeiden, musste die Zersetzung bei 0° vorgenommen werden.

*Chlorsaures Silber* kann durch Lösen von Silberoxyd oder kohlensaurem Silber in Chlorsäure nicht rein erhalten werden, man muss vielmehr Chlor direct auf Silberoxyd oder kohlensaures Silberoxyd einwirken lassen. Vertheilt man *Silberoxyd* oder *kohlensaures Silber* in überschüssigem, gesättigtem *Chlorwasser*, so geht alles Silber in Chlorsilber über und die Flüssigkeit enthält, neben überschüssigem Chlor, reine *unterchlorige Säure*, ohne Spur von Chlor- oder Ueberchlorsäure. — Leitet man, unter fortwährendem Schütteln, Chlor zu überschüssigem, in Wasser vertheiltem Silberoxyd, so bildet sich *unterchlorigsaures Silber*, das in Wasser sehr leicht löslich ist und bei Gegenwart von Silberoxyd oder kohlensaurem Silber sich mehrere Tage lang unzersetzt erhält. Ohne diese Beimengung ist es aber äusserst unbeständig, es zerfällt dann in AgCl und $AgClΘ_3$. *Ueberchlorsäure* bildet sich hierbei nicht.

8 Pfund reines salpetersaures Silber wurden mit kohlensaurem Kalium (aus Weinstein bereitet) gefällt, 14 Tage lang durch Decantation mit Wasser gewaschen, dann in Wasser vertheilt und in einer fortwährend bewegten Flasche $1\,^1/_4$ Stunden lang mit Chlor behandelt. (Der zur Entwicklung von Chlor benutzte Braunstein war durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure von den salpetersauren Salzen befreit). Das Schütteln wurde bis zum Verschwinden des Geruchs nach unterchloriger Säure fortgesetzt und das kohlensaure Silber nun völlig rein gewaschen. Nur so gelang es dem kohlensauren Silber allmälig alles Alkali zu entziehen. Es wurde dann in Wasser vertheilt, wieder mit Chlor behandelt, wobei durch Decantiren eine Lösung von unterchlorigsaurem Silber erhalten wurde, die im Dunkeln der freiwilligen Zersetzung überlassen blieb. Durch Verdampfen wurde reines chlorsaures Silber gewonnen. Da im Ganzen die Einwirkung nur so weit getrieben wurde, dass blos $^2/_5$ der theoretischen Menge an $AgClΘ_3$ erhalten wurde, so blieb die Bildung von Ueberchlorsäure ausgeschlossen. Erst das bei der dritten Behandlung des kohlensauren Silbers mit Chlor erhaltene $AgClΘ_3$ war vollkommen frei von Kalium. Das reine *chlorsaure Silber* ist vollkommen luftbeständig. Nur wenn es von dem hygroskopischen überchlorsauren Silber enthält, zieht es Feuchtigkeit

an der Luft an. — Die Reduction musste mit einer Lösung von schwefliger Säure bei 0° vorgenommen werden.

*Die Reagentien.* Das *destillirte Wasser* wurde durch Destillation mit mangansaurem Kalium von den organischen Substanzen befreit. Die ersten Antheile des Destillats werden entfernt. Wurde Regenwasser angewendet, so ging bemerkbar viel Ammoniak über. Das Wasser musste dann ein zweites Mal unter Zusatz von etwas saurem schwefelsauren Kalium oder Natrium destillirt werden. Zu ganz genauen Versuchen wurden Kühlröhren von Platin benutzt.

*Jodsaures Kalium* wurde durch Erhitzen von Jodkalium mit chlorsaurem Kalium bereitet. Um die Zersetzungstemperatur des jodsauren Kaliums nicht zu überschreiten, wurde eine Retorte mit chlorsaurem Kalium für sich, in demselben Sandbade erhitzt. Dann wurde das KaCl durch Auslaugen entfernt und das jodsaure Salz drei Mal umkrystallisirt und dabei jedes Mal wieder ausgelaugt. Das reine Salz wird nicht gelb an der Luft. Man kann auch reines jodsaures Kalium durch Behandeln von Jod mit Aetzkali bereiten, nicht aber durch Einwirken von chlorsaurem Kalium auf Jod.

Um das *jodsaure Silber* leicht reinigen zu können, darf es nur aus verdünnten Lösungen (2—2½ % Salz enthaltend) gefällt werden. Der Niederschlag wird mit dem Waschwasser geschüttelt. Man wäscht 12—15 Mal mit kaltem und dann mehrmals mit heissem Wasser. Der Niederschlag wird dann auf einen Trichter gebracht, der durch feinen Silberdraht und etwas Leinwand verschlossen ist. Durch Ansaugen mit der Luftpumpe wird das meiste Wasser entfernt. Man trocknet dann in einem Strome heisser, von organischen Substanzen befreiter Luft. Das Trocknen unter der Luftpumpe ist unzulässig. Vom Fette des Tellers her ist immer so viel organische Substanz vorhanden, dass das Silbersalz sich bald färbt und sogar schwärzt. Aehnlich verhalten sich andere Silbersalze, z. B. das salpeter-, brom- und chlorsaure Silber.

Die *schweflige Säure* wurde bereitet durch Erhitzen von Kupfer mit Schwefelsäure, die mit ½—⅖ ihres Volumens Wasser verdünnt war. — Die *Jodsäure* war durch Oxydation von Jod mit Salpetersäure dargestellt. Es wird hierbei aber nur ¼ des angewandten Jods an Jodsäure erhalten. Man verdampft zur Trockne, löst in Wasser, verdampft abermals und erhitzt den Rückstand auf 200°. Die Säure hält dann aber noch, von der Operation in Glasgefässen her, Natron und Kalk beigemengt.

*Unterschwefelsaures Baryum* wurde durch Fällen des Mangansalzes mit Schwefelbaryum dargestellt. Das Filtrat wird eingedampft, der Rückstand in kaltem Wasser gelöst und das erhaltene Salz drei Mal umkrystallisirt. Man fällt dann mit Schwefelsäure und sättigt *sofort* mit Silberoxyd oder kohlensaurem Silber. Man erhält dann neutrales und farbloses unterschwefelsaures Silber. Die Lösung der Unterschwefelsäure ist wenig beständig. Sie enthält nach einiger Zeit schweflige Säure.

Das reine *schwefelsaure Silber* muss sich gegen Lackmus völlig indifferent verhalten. Die Lösung des geschmolzenen salpetersauren Silbers wird in eine siedende Lösung von reinem doppelt-schwefelsaurem Kalium gegossen. Man wäscht den Niederschlag mit kaltem und dann mit siedendem Wasser. — Die siedende Lösung desselben giebt mit bromsaurem Kalium ein *bromsaures Silber*, das unveränderlich am Lichte ist und mit siedendem Wasser unzersetzt gekocht werden kann. Nur mit organischen Substanzen in Berührung, z. B. unter der Luftpumpe, zersetzt es sich bald. Auch musste deshalb alles zu diesen Darstellungen benutzte Wasser zwei Mal über mangansaurem Kalium destillirt werden.

## II.

Der *zweite Theil* der Arbeit enthält neue Atomgewichtsbestimmungen von Ag, J, Br und Cl.

*Jodsilber.* 1. Eine gewogene Menge Silber (97 und 43 Grm.) wurde in Salpetersäure von 1,21—1,25 spec. Gew. gelöst. Der langhalsige Kolben war mit einem Kugelapparat versehen, der etwas Wasser enthielt und dessen anderes Ende in ein ebenfalls Wasser enthaltendes Kölbchen tauchte. Der Kugelapparat war in den Hals des Kolbens eingeschliffen. Alle Theile des Apparates waren für sich gewogen. Das Erhitzen geschah in einem Gasofen, in welchem durch mehrere auf einander geschichtete Drahtnetze die Hitze möglichst gleichmässig vertheilt war. Sobald alles Silber gelöst war, wurde der Inhalt des Kugelapparates und des vorgelegten Kölbchens zur Hauptlösung gegossen und die Flüssigkeit im Kolben bei möglichst niederer Temperatur abdestillirt. Den Rückstand behandelt man mit concentrirter reiner Schwefelsäure und erhitzt das gebildete schwefelsaure Silber nochmals mit Schwefelsäure und etwas schwefelsaurem Ammoniak. Das beim Verdunsten der Silberlösung erhaltene saure Destillat wird in einer Porzellanschale verdunstet und der Rückstand ebenfalls mit Schwefelsäure behandelt. Alles schwefelsaure Silber wird nun in Wasser gelöst und mit einer Lösung von HJ gefällt. Letztere bereitet man durch Versetzen von in eiskaltem Wasser befindlichem Jod mit einer sehr verdünnten Lösung frisch bereiteter schwefliger Säure. Kühlt man nicht gut ab oder wendet man zu viel schweflige Säure an, so wird Schwefel bei der Reaction abgeschieden. Man schüttelt nun gut durch und wäscht durch Decantiren mit heissem Wasser. Das Waschwasser wird nach völligem Absetzen durch ein kleines Filter filtrirt und das Filtrat erst in einer Glasretorte concentrirt, dann in einer Platinretorte und zuletzt in einer Platinschale. Es blieb ein Rückstand von 74 Milligrm., aus welchem nur 0,6 Milligrm. AgJ abgeschieden wurden. — Das Jodsilber wird in eine Glaskugel gebracht, die an zwei entgegengesetzten Seiten mit Ansätzen versehen ist. Der eine Ansatz ist durch feinen Platindraht verstopft. Das Jodsilber wird in dieser Kugel im Luftbade getrocknet und gewogen. Damit beim Entweichen des Wasserdampfes kein AgBr verloren geht, werden an

beide Ansätze der Glaskugel gewogene Kolben angefügt. Der condensirte Wasserdampf wird daraus verjagt und die Kolben wieder gewogen. Das Jodsilber wird erst bei 100°, dann bei 200° getrocknet, zuletzt geschmolzen. Das Gewicht blieb dabei unverändert. Während der *ganzen Operation* blieb das Jodsilber im Dunkeln. Das reine Jodsilber ist schmutzig hellgelb und *vollkommen lichtbeständig*. Es wird durch das Licht nur bei Gegenwart von schwefliger Säure verändert. Das geschmolzene Jodsilber ist gelb bis dunkelbraunroth. Es greift das Glas langsamer wie AgCl oder AgBr an. — So behandelt lieferten 100 Thl. Ag im Mittel 217,5325 Thl. AgJ (mittlere Differenz = ± 0,0035).

Das *Jod*, das zu den Atomgewichtsbestimmungen diente, war auf zweierlei Weise gereinigt. 8 Pfund Jod wurden in der concentrirten Lösung von 2 Pf. KJ gelöst und dann durch Wasser nur ³/₄ des dadurch fällbaren Jods abgeschieden. Der gewaschene Niederschlag wurde im Wasserdampfstrome abdestillirt, das Destillat über *salpetersaurem Calcium* (nur dieses ist brauchbar) getrocknet und zur Entfernung von allem Wasser und HJ zwei Mal über wasserfreien Aetzbaryt abdestillirt. — Oder 1 Pf. Jod wird mit höchstconcentrirtem Ammoniak geschüttelt und die fast farblose Flüssigkeit vom gebildeten Jodstickstoff durch einen ausgezogenen Trichter abgegossen. Man wäscht durch Decantation mit concentrirtem Ammoniak und zuletzt auf dem Trichter mit kaltem Wasser. Der noch feuchte Jodstickstoff kann *ohne Gefahr* in einem Mörser gerieben werden. In vielem Wasser vertheilt zersetzt er sich langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rasch und ganz gefahrlos zwischen 60—65°, unter Abscheidung von reinem Jod. In der Lösung bleibt Jodammonium und ein anderes weisses, explosives, in kaltem Wasser sehr wenig, in heissem leichter lösliches Salz (jodsaures Ammoniak?). Das gewaschene Jod wird mit den Wasserdämpfen destillirt, wobei das beigemengte weisse Salz zurückbleibt. Letzteres zersetzt sich wenig über 100° unter schwachem Verpuffen und scheidet Jod und Gase ab. Das abgeschiedene Jod wird wie oben gereinigt. Die Ausbeute an Jod aus dem Jodstickstoff war stets bedeutend geringer als sie der Theorie nach sein müsste, wenn der Jodstickstoff in Jodammonium, Jod und Stickstoff zerfallen soll.

Das *reine Jod* sieht ganz anders aus wie das käufliche. Das geschmolzene Jod ist flüssig und fest vollkommen *schwarz*. Bei gewöhnlicher Temperatur stösst es keine Dämpfe aus. Der gesättigte Dampf ist intensiv *blau*, im verdünnten Zustande violett. Das Jod schmilzt noch nicht bei 113°, ist aber bei 115° flüssig. Der Siedepunct liegt über 200°. Gewöhnlich wird der Schmelzpunct 107° und der Siedepunct bei 175—180° angegeben.

2. Die *totale Synthese des Jodsilbers* wurde auf zweierlei Art bewirkt. a) Das reine Jod wurde in einer Glaskugel sublimirt, noch heiss zerrieben und in einem Glasrohre abgewogen[1]), das durch einen

1) Alle Wägungen sind natürlich überall auf den leeren Raum reducirt.

Glasstöpsel verschlossen war. Dann wurde die äquivalente Menge Silber nach 1 in schwefelsaures Silber verwandelt und die kalte Silberlösung mit so viel Schwefelsäure versetzt, dass schweflige Säure keinen Niederschlag bewirkte. Das Jod wurde durch Zusatz von titrirter schwefliger Säure in Jodwasserstoff verwandelt und Letztere dann zur Silberlösung gefügt. — b) Ammoniakflüssigkeit wird bei 0° mit schwefliger Säure gesättigt und die Flüssigkeit mit dem 3fachen Vol. Ammoniak vermischt. Durch diese Lösung wird das Jod in HJ verwandelt. Man verfährt nun wie in a. Man befördert das Absetzen des AgJ durch längeres Schütteln und dann durch Erwärmen. Jod und Silber wurden stets im Verhältniss der alten Atomgewichte (127 und 108) abgewogen. Es ergab sich, dass dann jedes Mal ein Ueberschuss an unverbundenem Jod vorhanden war, welcher durch titrirte Silberlösung bestimmt wurde. Alles Jodsilber wurde nun, wie oben angegeben, gesammelt und gewogen. Sechs mit höchster Sorgfalt und wechselnden Mengen Material (28—160 Grm. Ag) angestellte Versuche ergaben, dass 100 Thl. Ag 217,5371 Thl. AgJ lieferten, wenn man vom Gewichte des angewandten J und Ag ausgeht, oder 217,5335 Thl., wenn man das Gewicht des erhaltenen Jodsilbers berücksichtigt. Die Zahlen schwanken von 217,529—217,543. Mit den Versuchen in 1 hat man:

| | |
|---|---|
| 100 Thl. Ag liefern | 217,5325 AgJ |
| „ „ | 217,5371 |
| „ „ | 217,5335 |
| Marignac fand | 217,5335 |

*Bromsilber* wurde durch Fällen von schwefelsaurem Silber mit *Bromwasserstoff* bereitet. Zur Darstellung der Letzteren wird jodfreies KBr nur zu 3/5 mit salpetersaurem Silber gefällt und längere Zeit mit der Flüssigkeit geschüttelt. Das AgBr wird dann noch mit einer Lösung von KBr, zur Entfernung von allem Chlor, abermals geschüttelt und zuletzt damit erhitzt. Man vertheilt es hierauf in Wasser und zersetzt es mit Schwefelwasserstoff. Die Lösung von HBr wird durch reines Bromsilber vom überschüssigen Schwefelwasserstoff befreit und vorsichtig destillirt. Die erhaltene concentrirte *Bromwasserstoffsäure* ist farblos und luftbeständig. Nur eine jodhaltige Säure färbt sich an der Luft. Zur Fällung des Silbers wird eine titrirte Menge HBr angewendet, da ein Ueberschuss an HBr etwas AgBr lösen könnte. Das kalt gefällte AgBr ist weiss. Es wurde mit kaltem Wasser gewaschen, dann leitete man in die Flüssigkeit einen Strom von Wasserdampf um das Absetzen des AgBr zu befördern. Das AgBr färbt sich hierbei *gelb* und auch durch Uebergiessen mit KBr wird es gelb. Durch kaltes Wasser wird es wieder weiss, mit einem sehr schwachen Stich ins Gelbe. Das weisse AgBr wird am Lichte rasch violett, das gelbe langsamer, geschmolzenes AgBr ist ganz lichtbeständig. Bei Gegenwart von Spuren freien Broms ist auch das weisse AgBr lichtbeständig. Das erhaltene AgBr wurde wie das AgJ in einer Glaskugel gewogen. Es kann ohne Gewichtsverlust

geschmolzen werden, sobald nur keine Dämpfe oder Gase in den Apparat gelangen.

Zur *totalen Synthese* des Bromsilbers musste auch das *reine Brom* abgewogen werden. Letzteres wurde durch Destillation von Bromkalium und bromsaurem Kalium oder von Brombaryum und bromsaurem Baryum mit Schwefelsäure bereitet. Das KBr des Handels wurde dadurch vom beigemengten Jod befreit, dass $^1/_4$ der Lösung mit soviel Bromwasser versetzt wurde, bis die erst entstehende braune Färbung in eine sehr hell orangegelbe übergegangen war (Bildung von $JBr_3$). Dann wurden die übrigen $^3/_4$ der KBr-Lösung zugemischt und durch Schütteln mit Schwefelkohlenstoff alles freie Jod entfernt. Die durch Aufkochen vom $CS_2$ befreite Lösung versetzte man mit nicht ganz 6 Aeq. Kalihydrat, auf 1 KBr, und leitete Chlor hinein. Durch Eindampfen der Flüssigkeit gewann man zunächst nur die Hälfte des gebildeten bromsauren Kaliums. Die Mutterlaugen dienten zur Darstellung von bromsaurem Baryum. Das bromsaure Kalium wurde drei Mal umkrystallisirt und dabei jedes Mal gehörig ausgelaugt. Das reine Salz darf eine siedende und *völlig neutrale* Lösung von schwefelsaurem Silber weder trüben noch färben. — Durch Erhitzen in Porzellanschalen (Platingefässe werden davon angegriffen) wird das bromsaure Salz in KBr verwandelt. Zuletzt tritt ader jedes Mal eine schwache Verpuffung und Abscheidung von Brom ein. 5 Aeq. dieses KBr werden mit 1 Aeq. des unveränderten bromsauren Kaliums gemengt und mit Schwefelsäure destillirt. Das sich schon in der Kälte abscheidende Brom wird in einer Retorte aufgefangen, die eine Lösung von Brom- und bromsaurem Kalium enthält und aus welcher es im Wasserbade abdestillirt wird. Um es von jeder Spur Chlor zu befreien wird es in concentrirter Bromcalciumlösung gelöst und daraus mit Wasser gefällt. *Bromcalcium* wurde bereitet durch Lösen von gereinigtem Brom in mit Ammoniak versetztem Aetzkalk und Eindampfen. Das gefällte Brom wird wiederholt über Bromcalcium getrocknet und über wasserfreier Phosphorsäure destillirt. Letztere war im Luftstrome sublimirt. Endlich schüttelt man das Brom mit feingepulvertem Aetzbaryt und destillirt es, nach dem Abgiessen davon.

Die Mutterlaugen von der Darstellung des bromsauren Kaliums wurden mit dem 5fachen Vol. Wasser verdünnt, auf 80° erhitzt und mit einer verdünnten Chlorbaryumlösung von Schwefelsäure befreit. Die decantirte Flüssigkeit wurde zum Sieden erhitzt und so lange mit Chlorbaryum versetzt, als der entstehende Niederschlag sich noch löste. Man goss dann die Lösung in Porzellanschalen und suchte durch rasches Abkühlen das bromsaure Baryum als feinstes Pulver abzuscheiden, denn nur so kann alles beigemengte KCl weggewaschen werden. Aus dem Filtrat wird durch wiederholte gleiche Behandlung noch mehr Baryumsalz gewonnen. Man reinigt es durch 3maliges Umkrystallisiren und verwandelt es zum Theil durch Glühen in Brombaryum. Die weitere Abscheidung des Broms geschieht wie oben.

Das reine *Brom* siedet bei 63° bei 759,7 Mill. Im festen Zu-

stande sieht es wie Jod aus, nur mehr stahlgrau. Eine verdünnte wässrige Lösung ist intensiv und rein *gelb*. Das aus diesem Brom dargestellte Bromkalium war identisch mit dem aus dem bromsauren Kalium oder bromsauren Baryum dargestellte. Das Abwägen des Broms geschah in einer mit Capillaransätzen versehenen, zugeschmolzenen Glasröhre. Das eine Ende dieser Röhre tauchte in einem mit titrirter $SO_2$ gefüllten Kolben, an dessen Boden ein S-Rohr angeschmolzen war. Der Kolben war ausserdem mit einem, ebenfalls $SO_2$ enthaltenden, Kaliapparat verbunden. Das S-Rohr wird durch einen Cautschuckstöpsel verschlossen und der Kolben auf 0° abgekühlt. Ehe das eine Ende des Bromrohrs abgebrochen wird, bringt man das Brom selbst durch Abkühlen zum Erstarren. Man lässt nun von selbst das Brom allmälig zur stets abgekühlten schwefligen Säure treten, erhitzt endlich das Brom. Beim Abkühlen steigt dann die schweflige Säure in das Bromrohr. Man bricht nun auch die andere Spitze des Letzteren los, wäscht alle Theile des Apparates und giesst die Gesammtflüssigkeit in die inzwischen bereitete Lösung von schwefelsaurem Silber. Wurden Brom und Silber im Verhältniss der Atomgewichte 80 und 108 abgewogen, so enthielt die Flüssigkeit nur einen sehr geringen Ueberschuss an Silber. — Das bei Gegenwart von $SO_2$ gefällte AgBr ist blassgelb und wird beim Erwärmen oder durch KBr intensiv gelb. Reducirt man *weisses* und *dunkelgelbes* AgBr mit Zink und Schwefelsäure, so wird im ersteren Falle ein *schwärzlich-graues*, zuweilen purpurfarbenes, im letzteren ein rein *weisses* Silber erhalten. — Das Resultat aller Versuche ist folgendes:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 100 Thl. Silber liefern . . . . | 174,083 | Th. AgBr | (1 Versuch. Nur Ag und AgBr wurde gewogen.) |
| (4 Versuche. Totale Synthese). . | 174,088 | „ | (Nach dem Verhältniss des gewogenen J und Ag. |
| „ „ . | 174,0805 | „ | (Durch Wägung des AgJ.) |
| Marignac fand (1843) . . . | 174,077 | „ | |
| Nach dem Verhältniss der Atomgewichte 80 und 108 berechnet sich | 174,077 | „ | |

Die Beobachtungen schwanken von 174,079—174,097.

*Totale Analyse des jodsauren Silbers.* Eine gewogene Menge des Salzes wird durch Glühen zersetzt und das erhaltene Jodsilber sowie der entweichende Sauerstoff gewogen. Die Zersetzung geschah im Stickstoffstrome, in einem Apparate, durch den etwa frei werdendes Jod oder mechanisch fortgerissene Theilchen zurückgehalten wurden. Das jodsaure Silber befand sich in einer Glaskugel, die an zwei entgegengesetzten Seiten mit langen Ansätzen versehen war, auf welche Metallfassungen mit Messinghähnen aufgekittet waren. In dem einen etwas engeren Ansatzrohr befand sich zunächst ein Pfropf von Silberdraht, dann mit Königswasser ausgeglühter Asbest, hierauf eine 15—18 Cent. lange Schicht feinvertheiltes Silber, durch Fällen einer Silberlösung mit schwefligsaurem Ammoniak in der Kälte bereitet. Dann folgt wieder Asbest, feiner Silberdraht und endlich eine Feder von Silberdraht, welche alle Theile zusammen hält.

Zur Absorption des Sauerstoffs diente ein 75—80 Cent. langes, mit Metallhähnen versehenes Glasrohr, das zunächst einen Pfropf von Kupferdraht enthielt, dann 10—12 Cent. lang Kupferdrahtspäne, 10 Cent. Kupfer aus Kupferoxyd bei hoher Temperatur durch Kohlenoxyd reducirt, 20 Cent. Kupfer, ebenso bei niederer und hierauf schwach oxydirte Kupferdrehspäne, um etwa gebildeten Wasserstoff zu verbrennen. Man schliesst nun zunächst mit feinem Kupferdraht, Asbest und endlich einer Feder von Kupferdraht, welche das Fortbewegen der Mischung durch den Luftstrom hindert. Das benutzte Kupferoxyd war durch Glühen von salpetersaurem Kupfer bereitet und so lange mit Aetzkali gekocht, bis es vollkommen schwefelfrei war.

Das jodsaure Silber hält hartnäckig etwas Wasser zurück, deshalb wurde die Röhre mit Kupfer mit 3 U-Röhren verbunden, von 40 Cent. Länge und 2 1/2 Cent. innerem Durchmesser. Die Röhren waren mit Bimssteinstücken gefüllt, die zwei Mal mit Schwefelsäure befeuchtet, dann geglüht, heiss eingefüllt und noch 300° heiss mit so viel Schwefelsäure übergossen, dass Letztere in der Biegung der Röhren 1 1/2 Cent. hoch stand. Die Röhren wurden nach dem Füllen ausgezogen und durch Cautschuckröhren verbunden, welche hierauf ganz mit Silberblech umwickelt wurden. Ein 4. kleineres U-Rohr diente zur Controlle und ein 5. endlich zum Schutz des 4. vor der Atmosphäre.

Der *Stickstoff*, durch Ueberleiten von Luft über Kupfer bereitet, befand sich in einem grossen Gasometer, dessen Wasser mit einer Lösung von Zinnoxydulhydrat in Kali versetzt war zur Absorption von O und $CO_2$. Der Stickstoff wird erst durch ein Kalirohr, mit Schwefelsäure gefüllt, geleitet, dann durch zwei CaCl-Röhren, hierauf über eine 90 Cent. lange Schicht glühenden Kupfers (durch Reduction von Kupferoxyd mit Kohlenoxyd) und endlich über 5 U-Röhren mit Bimstein und Schwefelsäure gefüllt. Diese U-Röhren sind durch Röhren, gefertigt aus *rohem*, nicht vulkanisirtem Cautschuck verbunden. Das letzte U-Rohr hat eine Metallfassung mit Hahn. Zwischen dem Rohr mit Kupfer und den 5 U-Röhren ist ein T-Rohr eigefügt, das an seinen 3 Enden mit Hähnen versehen ist. Der unterste Hahn ist mit einer Luftpumpe verbunden. Zur Entfernung aller Luft aus den Reinigungsapparaten des Stickstoffs wird Stickstoff hindurch geleitet, die Apparate luftleer gepumpt, wieder mit Stickstoff gefüllt und dieses Verfahren mehrfach wiederholt.

Die zur Analyse bestimmten Apparate wurden nun geprüft. Sie wurden mit Stickstoff gefüllt, durch ein 25—30 Cent. langes und 1/3—1/4 Mm. breites Rohr mit der Luftpumpe verbunden, leer gepumpt und gewogen. Im Stickstoffstrome zum Glühen erhitzt, wieder leer gepumpt und gewogen. Das Gewicht blieb constant. Es änderte sich auch nicht, nachdem der Apparat 5 Tage lang an der Wage hängen blieb und dabei beträchtlichen Temperatur- und Barometerschwankungen ausgesetzt wurde. Die Schwankungen betrugen bei 1000 Grm. Belastungen noch nicht ein halbes Milligramm. Als Gegengewicht diente ein System völlig gleichgestalteter Apparate. Die Wage musste mit

einer doppelten Lage weisser Leinewand behängt werden, wegen der Empfindlichkeit des Auschlages. Nun wurde die Substanz in die Glaskugel gebracht, Alles luftleer gepumpt, gewogen und die Zersetzung im Stickstoffstrome eingeleitet. Es wurden 2 Versuche mit 98 und 159 Grm. $AgJ\Theta_3$ angestellt. Die Glaskugel, in einer mit Magnesia bekleideten Schale befindlich, wird mit grösster Vorsicht und nur gegen das Ende des Versuchs, der in einem Fall 6, im anderen 11 Stunden dauerte, stärker erhitzt. Dann greift das Silber das Glas nicht an. Man weiss, dass beim Glühen von Silber in Glas häufig gelbe Flecke entstehen. Durch Glühen gewogener Mengen Glas und Silber im Strome trockener Luft überzeugte sich der Verf., dass bei heller Rothgluth das Gewicht unverändert bleibt. Nur wenn man bis zum Weichwerden des Glases erhitzt, tritt eine erhebliche Absorption von Sauerstoff und Bildung von kieselsaurem Silber ein. — Die beim Glühen des jodsauren Silbers an die obere Wölbung der Glaskugel gespritzte Substanz wird durch einige glühende Kohlen zersetzt. Nach Beendigung des Versuchs waren die Theile der Glaskugel, welche mit dem Silbersalz in Berührung waren, gelb oder braungelb gefärbt. Directe Versuche ergaben, dass dabei das Glas bedeutend an Gewicht zunimmt, das Totalgewicht des Apparates bleibt aber unverändert, es bildet sich kieselsaures Silber und ein Jodalkalimetall. — Da bei der Zersetzung des jodsauren Silbers aller Sauerstoff gebunden wird, so durfte sich nach Beendigung des Versuches das Totalgewicht aller Apparate nicht ändern, was auch scharf eintraf.

Eine andere Portion jodsaures Silber wurde durch schweflige Säure reducirt und nur das Jodsilber gewogen. Das jodsaure Silber wurde, nach dem Trocknen bei 180°, im luftleer gepumpten Kolben gewogen, dann zum Schmelzen erhitzt und im Luftstrome über 100° von den letzten Spuren Wasser befreit. Es wurde dann in verdünntem Ammoniak gelöst und bei 0° mit schwefliger Säure zersetzt. — Danach berechnet sich die Zusammensetzung des *jodsauren Silbers* wie folgt:

| | | | | Mittel |
|---|---|---|---|---|
| AgJ | 83,024 | 83,028 | 83,0239 | 83,0253 |
| Θ | 16,976 | 16,972 | 16,9761 | 16,9747 |
| | 100,000 | 100,000 | 100,0000 | 100,0000 |

Das Atomgewicht von AgJ ist also im Mittel 234,779 und das Atomgewicht des *Silbers* = 107,928 und das des *Jods* = 126,857 (Θ=16), nach der Synthese des AgJ.

Eine totale Analyse des *bromsauren Silbers* gelang nicht, da beim Erhitzen des Salzes unerwarteter Weise zuletzt eine furchtbare Explosion eintrat. Es wurde deshalb das bei 150—160° getrocknete Salz in einem Glaskolben abgewogen, der durch einen doppelt durchbohrten Glasstöpsel verschlossen war, in welchem Ableitungsröhren eingeschliffen waren. Das Salz wurde in einem Strome trockner Luft, die durch glühendes Kupferoxyd von aller organischen Substanz befreit war, geschmolzen und nach dem Abkühlen aller Wasserdampf

in gewogenen U-Röhren, mit Bimstein und Schwefelsäure gefüllt, übergeführt. Dann wurde das Salz in bekannter Weise mit schwefliger Säure reducirt. 100 Thl. $AgBrO_3$ enthalten:

| | | | Mittel |
|---|---|---|---|
| AgBr | 79,649 | 79,653 | 79,651 |

Also Atomgewicht von AgBr = 187,87. Zieht man die Ergebnisse der Synthese des AgBr in Betracht, so ist also das Atomgewicht von *Ag = 107,921* und von Br = 79,94.

Auch das *chlorsaure Silber* wurde durch schweflige Säure reducirt. Dieses Salz ist stets durch Spuren von AgCl verunreinigt, entstanden durch die organischen Bestandtheile der Atmosphäre. Auch hält es wie das jod- und bromsaure Salz hartnäckig eine kleine Menge Wasser zurück. Es wurde deshalb in einen grossen, gewogenen Glaskolben gebracht, der im Luftbade vorsichtig erhitzt wurde. Bei 243—245° schmolz das chlorsaure Silber, durch den fortwährend unterhaltenen Strom trockner und reiner Luft wurde alles Wasser entfernt. Nach dem Erkalten und Wägen löste man das Silbersalz in Wasser, führte die völlig geklärte Lösung in einen andern Kolben über und wusch völlig nach. Im Kolben blieben nur die geringen Spuren des beigemengten AgCl, sie wurden mit dem Kolben getrocknet, gewogen und in Abzug gebracht. Die Lösung des chlorsauren Silbers wurde durch schweflige Säure reducirt. Eine genaue Untersuchung der dabei erhaltenen Waschflüssigkeiten ergab, dass sie keine Spur Silber gelöst enthalten. Das Chlorsilber hielt hartnäckig etwas Schwefelsäure zurück und ist viel schwieriger zu waschen, namentlich wenn es zusammenbackt. Man bringt es in einen mit Glasstöpsel verschlossenen Kolben, der durch ein Luftbad erhitzt wird. Das ganze Luftbad kann durch eine passende Vorrichtung in eine kreisende und eine schwankende Bewegung versetzt werden. Das Klären der Flüssigkeit bewirkt man durch Einleiten von Dampf in dieselbe, nicht in das AgCl, wodurch ein Zusammenballen entsteht. Das vollständige Auswaschen dauert sieben Tage, wobei der Kolben Tag und Nacht erwärmt blieb. Alle Waschwasser wurden nach vollständigem Absetzen durch ein kleines Filter filtrirt, alle Gefässe mit Cyanammoniumlösung ausgespült und Letztere unter Zusatz von Salzsäure verdampft. Bei einem Versuche wurde das erhaltene AgCl in einem Strome von Salzsäure geschmolzen. Es konnte aber dabei kein Freiwerden von Schwefelsäure beobachtet werden, auch änderte sich dadurch das Gewicht des AgCl nicht. In einem Versuche waren 138 Grm., in anderen 259 Grm. $AgCl\Theta_3$ angewendet worden. Die Versuche ergaben in 100 Thl. $AgCl\Theta_3$:

| | | | Mittel |
|---|---|---|---|
| AgCl | 74,919 | 74,922 | 74,9205 |
| $\Theta$ | 25,081 | 25,078 | 25,0795 |
| | 100,000 | 100,000 | 100,0000 |

Daher ist das Atomgewicht von AgCl = 143,395, das von Ag = 107,937 und das von Cl = 35,458, nach der Synthese des Chlorsilbers

Das Gesammtresultat der Atomgewichtsbestimmungen ergiebt sich wie folgt ($\Theta = 16$).

1. *Silber.*

| | | |
|---|---|---|
| Aus der Zusammensetzung von AgJ und $AgJ\Theta_3$ | = | 107,928 |
| „ „ „ AgBr „ $AgBr\Theta_3$ | = | 107,921 |
| „ „ „ AgCl „ $AgCl\Theta_3$ | = | 107,937 |
| Miittel | = | 107,929 |
| Stas (frühere Versuche) . . . . . . . . . . | = | 107,931 |
| Marignac . . . . . . . . . . . . . . | = | 107,928 |

2. *Chlor.*

| | | |
|---|---|---|
| Aus der Analyse von AgCl und $AgCl\Theta_3$ | = | 35,458 |
| Stas (frühere Versuche) . . . . . . | = | 35,460 |
| Marignac . . . . . . . . . . . . . | = | 35,455 |
| | = | 35,457. |

3. *Brom.*

| | | |
|---|---|---|
| Stas (neue Versuche) | = | 79,940 |
| Marignac . . . . . | = | 79,945 |
| „ . . . . . | = | 79,968 |
| | = | 79,951 |

4. *Jod.*

| | | |
|---|---|---|
| Stas . | = | 126,857 |
| Mrignac | = | 126,840 |
| „ | = | 126,847 |
| | = | 126,848 |

Die mit äusserster Sorgfalt angestellten Versuche von Stas stimmen demnach in überraschender Weise mit den auf einfacherem Wege von Marignac erhaltenen Zahlen überein.

## III.

Der letzte Theil der Abhandlung enthält neue Atomgewichtsbesimmungen des *Stickstoffs*, *Kaliums*, *Natriums* und *Lithiums*. Sie geschahen durch Verwandlung der Chlorverbindungen in salpetersaure Salze.

Die zu diesen, wie zu allen früheren Versuchen dienenden *Glasgefässe* waren aus besonderem Glase gefertigt. Nur böhmisches Glas widersteht auf's kräftigste der Einwirkung concentrirter Säuren. Durch Versuche auf einer Glashütte überzeugte sich der Verf., dass ein Kalk-Natronglas dieselbe Beständigkeit zeigt, sobald es einen gehörigen Ueberschuss an Kieselsäure enthält. Es wurde folgender Glassatz in Anwendung gebracht:

| | |
|---|---|
| Kieselerde | 77,0 |
| Kali . . | 7,7 |
| Natron . | 5,0 |
| Kalk . . | 10,3 |
| | 100,0 |

in welchem gleiche Atome Ca, K und Na enthalten sind und der aus reinstem Materiale zusammengesetzt wurde. Als in einem aus solchem Glas gefertigten Kolben ein Pfund concentrirte Salpetersäure verdampft wurde, nahm, nach dem Wegwaschen des geringen Rückstandes, der Kolben nur um 1 Milligrm. ab. — Schmelzender Salpeter verursachte keine Gewichtsänderung. — Salpeter, zwei Mal mit concentrirter Sal-

petersäure verdampft und geschmolzen, verminderte das Gewicht des Kolbens um 2,5 Milligrm.

Die reine *Salpetersäure* wurde durch Aufkochen und zweimaliges Rectificiren von käuflicher Säure (sp. Gew. = 1,5) bereitet. — Die Chloride wurden im Platintiegel scharf erhitzt und noch heiss in eine gleichfalls heisse Glasröhre, mit Glasstöpsel eingefüllt. Durch besondere Versuche war festgestellt, dass zur völligen Umwandlung der Chloride für 1 Thl. KCl — 3 Thl. Salpetersäure, für 1 Thl. NaCl — 4 Thl. und für 1 Thl. LiCl — 5,5 Thl. Salpetersäure erforderlich waren.

Das abgewogene Salz wurde in einen langhalsigen Kolben gebracht, der durch einen Glasstöpsel mit einem Kugelrohr verbunden war, das in ein Kölbchen mit Wasser tauchte. Erwärmt man die Flüssigkeit nur auf 40—50°, so geht die Zersetzung ohne alles Aufbrausen vor sich. Ist alles Gas ausgetrieben, so neigt man den Kolben und destillirt bei möglichst niederer Temperatur alle Salpetersäure ab. Um hierbei das Kriechen des Salzes zu vermeiden, umgiebt man den Kolben mit einem Blechcylinder, so dass nur der mit Flüssigkeit bedeckte Boden des Kolbens direct erhitzt wird. Der trockne Rückstand wird nun in einem Strome trockner Luft langsam zum Schmelzen erhitzt und durch rasches Abkühlen zum plötzlichen Erstarren gebracht. Der Kolben wird nun gewogen und das Salz ein zweites Mal in gleicher Weise behandelt. Eine sorgfältige Untersuchung des vorgeschlagenen Wassers, sowie der abdestillirten Salpetersäure ergab, dass keine wägbaren Theile mit übergerissen waren.

*Chlorkalium.* Das untersuchte Salz war auf dreierlei Art dargestellt. a) *Salpeter* wurde 10 Mal umkrystallisirt und durch Salzsäure zerlegt. 100 Thl. dieses Chlorkaliums gaben 135,643 Thl. $KN\Theta_3$.

b) *Chlorsaures Kalium* wurde durch Glühen in einer Platinretorte zersetzt. Da das KCl Spuren von Platin und Kieselerde enthielt, wurde es mit Salmiak geglüht, gelöst und der eingedampfte Rückstand geschmolzen. 100 Thl. KCl gaben 135,638 Thl. $KN\Theta_3$. Bei einer andern Darstellung wurde das geschmolzene Salz zwei Mal gelöst, wieder eingedampft und geschmolzen. 100 Thl. KCl lieferten dann 135,647 Thl. $KN\Theta_3$.

c) Chlorkalium wurde aus *Platinchlorid-Kalium* abgeschieden. 5 Pfund Platin in Königswasser gelöst wurden im Dunkeln mit Kalk versetzt, dann nach dem Ansäuern durch Chlorkalium gefällt und der völlig gewaschene Niederschlag mit kohlensaurem Natron-Kali geglüht. Das gewaschene Platin wurde ein zweites Mal gelöst und abermals mit KCl gefällt. Der gewaschene und mit Wasser gekochte Niederschlag wurde durch theilweises Lösen in 3 Theile getheilt. Erst wurde $^1/_3$ der ganzen Masse gelöst, dann vom Rückstande die Hälfte und endlich blieb ein nicht gelöster Rest. Alle 3 Portionen, bei 200° getrocknet, wurden im Wasserstoffstrome reducirt, dabei trat Wasser auf, welches also erst bei der Zersetzung des Platinchlorid-Kaliums

völlig entweicht. Zur Atomgewichtsbestimmung des *Platins* eignet sich demnach dieses Salz nicht. Das ausgelaugte KCl wurde in einer Platinretorte eingedampft und geschmolzen. Von den 3 Portionen KCl gaben 100 Thl. 135,649; 135,645; 135,640 und 135,655 Thl. $KN\Theta_3$.

Das *Chlorkalium* (a) gab vor dem Spectralapparate eine sehr deutliche *Natrium*reaction. Eine directe Analyse des Salzes mit 4 Grm. Substanz durch Platinchlorid bewies aber, dass die Menge Natrium noch nicht $^1/_{20}$—$^1/_{30}$ Milligrm. betrug. — Auch das Chlorkalium (b) gab die Natriumlinie, am wenigsten aber das KCl (c). Das Natrium wird in diesen Fällen durch die Atmosphäre zugeführt. — Von jedem KCl wurden 10 Grm. im Platinschiff abgewogen und im Porzellanrohr im Stickstoffstrome verflüchtigt. (a) hinterliess 0,0056 —0,006 Proc. Rückstand (Kieselerde): (b) = 0,0015—0,005 Proc.; (c) = 0,0025 und 0,0048 Proc.

Das Mittel aller Versuche ist: 100 Thl. KCl geben = 135,6423 Thl. $KN\Theta_3$.

*Chlornatrium.* (a) Fein geriebenes *doppelt-kohlensaures Natrium* wurde ausgelaugt, geglüht, in heissem Wasser gelöst, die Lösung rasch abgekühlt und das ausgeschiedene feine Salz gewaschen. Es wurde dann drei Mal umkrystallisirt, mit Salzsäuregas gesättigt, die Lösung in einer Platinretorte, nach Zusatz von etwas Salmiak, verdunstet und geglüht. Dann wurde das Salz wieder aufgelöst, von der abgeschiedenen Kiesel- und Thonerde abgegossen und unter Zusatz von Platinsalmiak eingedampft und geschmolzen. Endlich nochmals gelöst unter Zusatz von Salmiak eingedampt und zur Verjagung von allem Salmiak zuletzt längere Zeit im Schmelzen erhalten. 100 Thl. NaCl gaben 145,453 Thl. $NaN\Theta_3$.

(b) Das Kochsalz (a) wurde gelöst, mit Platinchlorid versetzt, wobei sich kein Niederschlag bildete, eingedampft und bis zur beginnenden Zersetzung erhitzt. Vom Rückstande wurden nur $^9/_{10}$ gelöst, die Lösung bis zur Salzhaut eingedampft, rasch abgekühlt und das ausgeschiedene Salz mit eiskaltem Wasser gewaschen. Aus der Mutterlauge wurden durch gleiche Behandlung noch 2 Krystallisationen von Platinchlorid-Natrium gewonnen. Die Lösung der drei Portionen wurde mit chemisch reinem Salmiak gefällt und die Lösung unter Zusatz von Platinsalmiak eingedampft und geglüht. Der Rückstand nochmals gelöst, eingedampft und geschmolzen. 100 Thl. NaCl lieferten 145,468; 145,465; 145,459 und 145,443 Thl. $NaN\Theta_3$. Gesammtmittel = 145,4526.

Das Kochsalz (a), im Stickstoffstrome verflüchtigt, hinterliess 0,0047 Proc. Kieselsäure, mit Kalk und Natron. (b) hinterliess 0,0035 —0,0045 Proc. Kieselerde, Kalk und Natron.

*Lithium.* Gereinigtes *kohlensaures Lithium* wurde in Salzsäure gelöst und durch Schwefelwasserstoff, oxalsaures Ammoniak und Barytwasser von Kalk, Magnesia u. s. w. befreit. Durch schwefelsaures Ammoniak entfernt man den Baryt, dampfte ein und verjagte die Am-

moniaksalze. Der geschmolzene Rückstand wurde in absolutem Alkohol gelöst, mit gleich viel Aether gemischt und die Lösung durch ein Kältegemisch behandelt. Das abgeschiedene LiCl enthielt noch viel Natrium. Auch aus dem salpetersauren Lithium lässt sich durch Aetheralkohol nicht alles Natrium entfernen. — Das LiCl wurde nun gelöst, mit neutralem kohlensaurem Ammoniak versetzt und das Gemenge unter fortwährendem Umschütteln erwärmt, so lange sich der Niederschlag noch vermehrt. Das Salz wird auf einen Cylinder gebracht, welcher in einer Flasche steckt, die mit der Luftpumpe verbunden ist. Dadurch lässt sich die Mutterlauge wegsaugen. Man wäscht in gleicher Weise mit ammoniakhaltigem Wasser. Aus den Waschwassern wird nach dem Eindampfen und Glühen, durch Behandeln in gleicher Weise, eine neue Portion kohlensaures Lithium erhalten. Das Salz wird nun in Salpetersäure gelöst, abermals mit kohlensaurem Ammoniak gefällt und dieselbe Operation noch fünf Mal wiederholt. So wurden von 1200 Grm. rohem kohlensaurem Lithium 55 Grm. reines Salz gewonnen. Das aus den Mutterlaugen erhaltene Salz wurde in Wasser vertheilt und durch Kohlensäuregas (durch Glühen von doppelt kohlensaurem Natrium bereitet) in Lösung gebracht. Die klare Lösung in Platingefässen gekocht, schied ein reines kohlensaures Lithium aus, das noch ein Mal der gleichen Behandlung unterworfen wurde. Das Salz wird nun in Platinschiffe gebracht, auf 160 — 175° erhitzt und ein Strom trockner Salzsäure darüber geleitet. Dadurch wird alles Spritzen vermieden. Ist die Zersetzung beendet, so schmilzt man das gebildete LiCl in der Salzsäure-Atmosphäre und lässt es dann in einem Strome von Stickgas erkalten. Die Platinschiffe werden unmittelbar in cylindrische Gefässe gebracht, die mit Metallfassung und Messinghahn versehen sind. Die Apparate werden leer gepumpt und gewogen. Um diese Cylinder zu trocknen bringt der Verf. Eisenschiffchen, mit Kupferoxyd-Natron, hinein. Man glüht zu diesem Zweck in einem Porzellanrohr die Eisenschiffchen, welche zur Hälfte mit einem Gemenge von 1 Thl. Salpeter und 2½ Thl. feinvertheiltem Kupfer gefüllt sind. Die Masse entwässert rascher wie wasserfreie Phosphorsäure.

Zur genauen Untersuchung des erhaltenen Chlorlithiums wurde der Inhalt eines Platinschiffchens in Wasser gelöst. Die Lösung *bläute* langsam aber deutlich Lackmuspapier. Die alkalische Reaction blieb auch, nachdem durch Glühen im Salzsäurestrome ein Theil des LiCl verflüchtigt war, wobei man die Masse im Stickgasstrome erkalten liess. — Im Salzsäurestrome ganz verflüchtigt hinterliess das LiCl keine Spur eines Rückstandes.

Wurde dieses Chlorlithium im Verhältniss der Atomgewichte Cl = 35,5; Li = 7; Ag = 108 mit Silberlösung zusammengebracht, so enthielt die Flüssigkeit stets einen nachweisbaren Ueberschuss an Silber, welcher durch Titriren mit Normal-Salmiaklösung bestimmt wurde. Auch hier tritt, wie beim NaCl und KCl, die Erscheinung ein, dass eine fast ausgefällte Silberlösung, die noch 1—2 Milligrm. Silber im

Liter gelöst enthält, sowohl durch Kochsalz- wie durch Silberlösung gefällt wird. Je sauerer die Silberlösung ist, um so auffallender ist diese Thatsache zu bemerken.

100 Thl. Silber entsprechen 39,356 — 39,361, im Mittel = 39,358 Thl. LiCl. Ist demnach Cl = 35,457, so ist Li = 7,022.

Chlorlithium wurde durch Abdampfen mit Salpetersäure in salpetersaures Lithium verwandelt. Wegen der Hygroskopie des letzteren Salzes wurde beim Wägen der den Rückstand enthaltende Kolben mit einem CaCl-Rohr versehen. — Das mit überschüssiger Salpetersäure in der Platinretorte verdunstete salpetersaure Lithium reagirt nach dem Schmelzen in dem Platingefäss schwach alkalisch. Ebenso verhalten sich salpetersaures Kalium und Natrium.

100 Thl. LiCl lieferten 162,588—162,600, im Mittel = 162,595 Thl. $LiN\Theta_3$.

*Synthese des salpetersauren Silbers.* Eine gewogene Menge des reinsten Silbers wurde in Salpetersäure gelöst, die Lösung verdunstet, der Rückstand fast bis zum Schmelzen im Strome reiner Luft erhitzt und gewogen. Dann wurde das Salz bis zum völligen Schmelzen im Luftstrome erhitzt und wieder gewogen. Eine Wiederholung der ganzen Operation durch Abdampfen mit Salpetersäure u. s. w. änderte das Gewicht des salpetersauren Silbers nicht mehr.

100 Thl. Silber lieferten 157,494 — 157,4964 (Mittel = 157,4952) Thl. scharf erhitztes und im Mittel = 157,484 Thl. geschmolzenes salpetersaures Silber.

Beim Schmelzen verliert das salpetersaure Silber eine Spur Salpetersäure. Das wahre Gewicht desselben ist also zwischen den eben angegebenen Gewichten enthalten.

Das Atomgewicht des *Stickstoffs* ergiebt sich nun wie folgt. (Cl = 35,457). Aus dem Verhältniss von

| | |
|---|---|
| $KCl : KN\Theta_3$ . . . . . . . | = 14,043 |
| $NaCl : NaN\Theta_3$ . . . . | = 14,048 |
| $LiCl : LiN\Theta_3$ . . . . . . . | = 14,046 |
| $AgCl : AgON\Theta_3$ . . . . . . | = 14,044 |
| Mittel | = 14,045 |
| Aus der Synthese von $AgN\Theta_3$ | = 14,041 |
| " | = 14,042 |

Anhangsweise theilt der Verf. noch ältere und neue Versuche mit über die Verhältnisszahlen zwischen *Bromkalium* und *Silber*.

*Bromkalium* wurde durch Glühen von *bromsaurem Kalium* bereitet. Da hierbei zuletzt stets Brom entweicht, so wurde das Salz in Wasser gelöst, mit reinem Bromammonium versetzt, die trockne Masse bis zur Verjagung allen Ammoniaks erhitzt und dann geschmolzen. Dann wurde Silber nach dem Verhältniss der Atomgewichte (Br = 80; Ag = 108; K = 39) abgewogen, mit dem Bromkalium gefällt und das überschüssige Silber titrirt. 100 Thl. Silber entsprechen 110,361 und 110,360 Thl. KBr.

Das KBr des vorigen Versuchs hinterliess in Wasser gelöst Spuren

von Kieselerde. Durch Platinschwamm filtrirt und das Filtrat nach eintägigem Stehen decantirt, wurde zum Theil eingedampft und der Rückstand im Stickgasstrome geschmolzen. 100 Thl. Ag entsprechen 110,360 Thl. KBr. Der andere Theil der KBr-Lösung wurde zur Krystallisation eingedampft und das ausgeschiedene Salz in 3 Portionen gelöst. Jede erhaltene Krystallisation wurde im Platinschiff und im Stickgasstrome geschmolzen. Nur bei Gegenwart von bromsaurem Kalium greift schmelzendes Bromkalium die Platingefässe an. Vom *ein Mal* krystallisirten KBr kamen auf 100 Thl. Ag 110,342 Thl., vom *zwei Mal* 110,346 und vom *drei Mal* krystallisirten Salz 110,338 Thl. KBr.

Eine neue Portion fünf Mal umkrystallirtes bromsaures Kalium wurde in KBr verwandelt. 100 Thl. Ag entsprachen 110,360 Thl. von diesem Bromkalium. Dasselbe Salz in der eben beschriebenen Weise umkrystallisirt, zeigte das Verhältniss 100 Ag: 110,336 KBr. Die Mutterlauge und Waschwasser davon eingedampft und ein Theil des Rückstandes im Strome von Bromdampf geglüht, gab ein KBr, welches das Verhältniss lieferte 100 Ag: 110,344 BrK. Ein anderer Theil des Rückstandes wurde durch Glühen in Chlorgas in KCl verwandelt und dieses im Stickstoffstrome verflüchtigt. Es hinterblieb ein Rückstand von 0,005 Proc. Kieselsäure.

*Bromkalium* aus Brom und Kalilauge. Um reines Kali zu bereiten, wurde reiner Weinstein ausgelaugt, bis fast zur Zersetzung erhitzt, sieben Mal hierauf umkrystallisirt und im Silbertiegel verkohlt. Das erhaltene kohlensaure Kalium enthielt noch Kieselsäure, Thonerde und Spuren von Eisen. Es wurde durch reines Kalkhydrat, aus gefälltem kohlensaurem Calcium bereitet, im Platinkessel zerlegt. Die Lauge goss man zum Brom, dampfte ein und erschöpfte den Rückstand mit absolutem Alkohol. Durch eiskaltes Wasser wurde das KBr weggewaschen und der Rückstand, bromsaures Kalium, wiederholt umkrystallisirt und zuletzt geglüht. Aus den Mutterlaugen wurde durch Eindampfen, nach dem Abscheiden von $KBr\Theta_3$, noch KBr gewonnen, das man zum Schmelzen erhitzte. Es wurde in Bromwasser gelöst, eingedampft und scharf getrocknet. Das Salz löste sich dann in Wasser vollkommen klar auf. Vor dem Spectralapparat zeigte dieses KBr keine stärkere Natriumreaction, als die anderen Salze. 100 Thl. Silber entsprechen 110,332 und 110,343 Thl. $KBr\Theta_3$.

*Bromkalium aus bromsaurem Baryum.* Vier Mal umkrystallisirtes bromsaures Baryum wurde mit kohlensaurem Kalium gefällt. Das Filtrat eingedampft, gelöst und nach dem Absetzen rasch abgekühlt, gab ein bromsaures Kalium, das mit kaltem Wasses ausgelaugt, drei Mal umkrystallisirt und dann geschmolzen wurde. Auf 100 Thl. Ag kamen 110,357 Thl. von diesem KBr. Dasselbe Salz wurde in Bromwasser gelöst, eingedampft, der Rückstand auf etwa 400° erhitzt, wieder gelöst, die nicht vollkommen klare Lösung durch Platinschwamm filtrirt und zur Krystallisation eingedampft. Von diesem Salz kamen 110,334 Thl. auf 100 Thl. Ag. Das KBr aus der

Mutterlauge von letzterem Salz zeigte das Verhältniss: 100 Ag: 110,335 Thl. KBr.

Allgemeines Mittel: 100 Thl. Ag entsprechen 110,345 Thl. KBr. Marignac fand 100 Thl. entsprechen 110,343 Thl. KBr. Wir stellen zum Schluss die vom Verf. bestimmten Durchschnittszahlen der Atomgewichte zusammen.

| | | Θ = 16 | H = 1 |
|---|---|---|---|
| Ag | = | 107,930 | 107,660 |
| N | = | 14,044 | 14,009 |
| Br | = | 79,952 | 79,750 |
| Cl | = | 35,457 | 35,368 |
| J | = | 126,850 | 126,533 |
| Li | = | 7,022 | 7,004 |
| K | = | 39,137 | 39,040 |
| Na | = | 23,043 | 22,980 |
| Θ | = | 16,000 | 15,960 |

Wir haben dem Verf. nicht in alle Einzelnheiten seiner Versuche folgen können. Es veranlasst uns dies, sofort dem Vorwurfe entgegen zu treten, als wäre die eine oder andere Vorsichtsmassregel unbenutzt geblieben. Wir haben manches Detail als selbstverständlich verschwiegen. So versteht es sich ganz von selbst, dass auf die Reinheit der benutzten Reagentien die grösste Sorgfalt verwendet worden ist. Papierfilter und Korkstöpsel sind gänzlich vermieden. Dass die meisten Operationen ganz im Dunkeln ausgeführt wurden, ist bereits früher erwähnt. Vor *Staub* mussten natürlich alle Apparate auf das Sorgfältigste bewahrt werden. Die höchste Genauigkeit wurde bei den Wägungen befolgt. Meist wurden als Gegengewicht gleichgeformte Apparate angebracht. Die Wägungen bei grösseren Apparaten wurden durch 2—3maliges Wägen nach 1—2 Tagen controllirt, um die Condensation an der Glasoberfläche zu bestimmen. Mit einer wahrhaft ängstlichen Sorgfalt sind alle Fehlerquellen erwogen und berücksichtigt und dem kleinsten Umstande Rechnung getragen. Die Beharrlichkeit und Gewissenhaftigkeit in diesen zeitraubenden und ermüdenden Arbeiten ist bewundernswerth. Die Hypothese Prout's ist durch die vorliegende Untersuchung endgültig gerichtet und die mit so aussergewöhnlichen Mitteln durchgeführten Versuche des Verf.'s sind bestimmt für lange Zeit in der Wissenschaft massgebend zu bleiben. B.

**Bemerkungen über Vergiftungen durch Kohlendunst.** Von A. Fröhde. Da nach Bunsen's und Playfair's Untersuchungen der Hohofengase die Steinkohlengichtgase Cyangas enthalten und überhaupt bei Gegenwart von Kohlenstoff, Stickstoff und Alkali Cyan entsteht, so glaubt der Verf., dass die tödtliche Wirkung des Dampfes brennender Kohlen in eingeschlossenen Räumen, nicht allein der Kohlensäure und dem Kohlenoxyd, sondern auch dem Cyangas zugeschrieben werden müsse. An Steinkohlen kann man bei unvollständiger Ventilation das Cyan schon durch seinen eigenthümlichen Geruch erkennen. Der Verf. beobachtete denselben wiederholt bei einem nicht gut ziehenden, mit Steinkohlen geheizten Ofen.
(Arch. Pharm. [2] 127, 91.)

**Specifisches Gewicht der Lösung einiger Vitriole.** Von Dr. G. T. Gerlach. In den folgenden Tabellen ist die Menge des wasserfreien Salzes angegeben, welche in 100 Thln. Wasser gelöst ist Temp. = 15°.

| Eisenvitriol. | | Manganvitriol. | | Zinkvitriol. | | Kupfervitriol. | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Gehalt. | Spec. Gew. | Gehalt. | Spec. Gew. | Gehalt. | Spec. Gew. | Gehalt. | Spec. Gew. |
| 2,811 | 1,0267 | 3,506 | 1,0320 | 2,886 | 1,0288 | 3,300 | 1,0335 |
| 5,784 | 1,0537 | 7,265 | 1,0650 | 5,611 | 1,0593 | 6,827 | 1,0688 |
| 8,934 | 1,0823 | 11,309 | 1,1001 | 9,189 | 1,0905 | 10,603 | 1,1060 |
| 12,277 | 1,1124 | 15,668 | 1,1363 | 12,639 | 1,1236 | 14,655 | 1,1443 |
| 15,834 | 1,1430 | 20,384 | 1,1751 | 16,316 | 1,1574 | 19,015 | 1,1848 |
| 19,622 | 1,1738 | 24,920 | 1,2150 | 20,238 | 1,1933 | | |
| 23,672 | 1,2063 | 31,072 | 1,2579 | 24,435 | 1,2315 | | |
| 27,995 | 1,2391 | 37,462 | 1,3038 | 28,938 | 1,2709 | | |
| | | 43,842 | 1,3495 | 33,776 | 1,3100 | | |
| | | 51,208 | 1,3986 | 38,994 | 1,3532 | | |
| | | 59,371 | 1,4514 | 44,632 | 1,3986 | | |
| | | | | 50,748 | 1,4451 | | |

Eine schwach angesäuerte, heiss gesättigte Lösung von *Eisenvitriol* hatte das spec. Gew. = 1,36 und den Siedepunct 102°. — Die kochend gesättigte Lösung von *Manganvitriol* hatte das spec. Gew. 1,40. Sie bildete beim Abdampfen eine Salzhaut, die beim Erkalten verschwand. — Eine kochend gesättigte Lösung von *Zinkvitriol* hatte das spec. Gew. = 1,55 und den Siedepunct = 103,5°. Eine ebensolche Lösung von *Kupfervitriol:* spec. Gew. = 1,55; Siedep. = 103.

Specifisches Gewicht von *krystallisirtem Eisenvitriol* und *Kupfervitriol* (15°).

| Procent-gehalt. | Eisen-vitriol. | Kupfer-vitriol. | Procent-gehalt. | Eisen-vitriol. |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 1,005 | 1,007 | 27 | 1,155 |
| 3 | 1,016 | 1,020 | 29 | 1,168 |
| 5 | 1,027 | 1,033 | 31 | 1,180 |
| 7 | 1,037 | 1,048 | 33 | 1,193 |
| 10 | 1,054 | 1,069 | 35 | 1,206 |
| 12 | 1,065 | 1,084 | 37 | 1,219 |
| 15 | 1,082 | 1,106 | 40 | 1,239 |
| 18 | 1,100 | 1,129 | | |
| 20 | 1,112 | 1,144 | | |
| 23 | 1,131 | 1,169 | | |
| 25 | 1,143 | 1,185 | | |

(Pol. Journ. 181, 129.)

---

**Ueber die künstliche Darstellung des krystallisirten Kohlenstoffs.** Von Lionnet. Die nachfolgenden Versuche sind schon im Jahre 1846—1847 angestellt, aber noch nicht veröffentlicht. Man umwickelt ein langes und dünnes Gold- oder besser Platinblech schraubenförmig mit einem dünnen und langen Zinnstreifen, dessen Oberfläche etwa so gross ist, wie die des unbedeckten Theiles des Platinbleches. Die beiden Bleche dreht man spiralförmig um und taucht dieses galvanische Element in ein Bad von Schwefelkohlenstoff. Je langsamer die Zersetzung vor sich geht, desto leichter scheidet sich der Kohlenstoff krystallinisch am Boden des Gefässes ab.

(Compt. rend. 63, 213.)

---

**Kitte.** Von Th. Schwartze. 4—5 Thl. trockner gepulverter Lehm werden mit 2 Thl. rostfreier Eisenfeilspäne, 1 Thl. Braunstein, ½ Thl. Koch-

salz und $^1/_2$ Thl. Borax gemischt und die möglichst fein gepulverte und innig gemengte Masse mit Wasser zu einem dicken Brei gerührt. Der Kitt muss schnell verbraucht werden. Man lässt die verstrichenen Stellen erst bei langsam steigender Wärme trocknen, dann erhitzt man sie bis zur beginnenden Weissgluth. Der Kitt widersteht dem kochenden Wasser und der Glühhitze — Ein Gemisch gleicher Gewichtstheile fein abgesiebten Braunsteins und fein geriebenen Zinkweisses wird mit käuflichem Wasserglas zu einem dünnflüssigen Brei angerieben. (Pol. Centralbl. 1866, 891.)

---

**Ueber Ammonium-Amalgam.** Von J. S. Pfeil und H. Leffmann. *Salzsaures Trimethylamin* verhält sich gegen Natriumamalgam wie Salmiak. Das voluminöse Amalgam zerfällt bald unter Wasserstoff-Entwicklung. Concentrirte Lösungen der salzsauren Salze von *Anilin*, *Coniin*, *Morphin* und *Chinin*, sowie *essigsaures Rosanilin* geben mit Natriumamalgam Wasserstoff aber kein Amalgam. Da die letzteren Basen fest oder flüssig sind, so finden die Verf. darin eine Bestätigung der Ansicht Wetherill's (d. Zeitschr. N. F. 1, 652), dass das Anschwellen des Quecksilbers nur durch die Absorption von Gasblasen (Ammoniak, Trimethylamin) bewirkt wird. — Eine Lösung von Salmiak in reinem Glycerin giebt ein weniger voluminöses Amalgam. Fester Salmiak giebt mit Natriumamalgam erst dann ein Ammoniumamalgam, sobald man zu dem Gemenge einen Tropfen Wasser giebt. (Amer. Journ. 42, 72.)

---

**Ueber die Eigenschaften des hexagonalen Schwefelzinks.** Von T. Sidot. Der Verf. ergänzt seine früheren Angaben (d. Zeitschr. N. F. 2, 328) dahin, dass das Schwefelzink in einem Strome von Schwefelwasserstoff oder schwefliger Säure vollständig verflüchtigt werden kann. Man erhält dann grosse, farblose, vollkommen durchsichtige hexagonale Prismen. Glüht man das Schwefelzink in einem Strom von schwefliger Säure, so erhält man ein im Dunkeln phosphorescirendes Präparat. Man bringt zu diesem Zweck 3—4 Grm. Substanz in ein Porzellanrohr, das 4—5 Stunden lang der stärksten Glühhitze ausgesetzt wird. Nur dann wird alles Schwefelzink verflüchtigt, wendet man grössere Mengen an, so werden auch mehr phosphorescirende Krystalle gewonnen. Der Versuch gelingt schwierig, da die Porzellanröhren dabei meist schmelzen. (Compt. rend. 63, 188.)

---

**Ueber die Darstellung des Ozons.** Von G. Planté. Bereitet man Ozon durch Electrolyse, so ist es, wie der Verf. gefunden hat, viel vortheilhafter den Strom nicht durch Platindrähte, sondern durch *Bleidrähte* hindurch gehen zu lassen. Die erhaltene Ozonmenge beträgt in letzterem Falle anderthalb mal so viel, als wenn man den Strom durch ganz gleichgeformte Platindrähte leitet. Der Bleidraht am positiven Pol wird hierbei nur ganz oberflachlich oxydirt. (Compt rend. 63, 181.)

---

**Oxydation zweiatomiger Alkoholradicale durch übermangansaures Kalium.** Von P. Truchot. *Aethylen* und seine Homologen liefern hierbei *Fettsäuren*. In einen mit Aethylengas gefüllten Kolben giesst man eine Lösung von übermangansaurem Kalium. Auf je 1 Liter Gas 12—14 Grm. des Kaliumsalzes. Man kühlt gut ab, filtrirt vom Manganoxyd ab und destillirt die Flüssigkeit mit Weinsäure. Es geht *Ameisensäure* über, frei von Essigsäure. — *Propylen* liefert Essigsäure und Ameisensäure. — *Amylen* gab wenig *Buttersäure*, am Geruch erkennbar. Ausserdem *Ameisen-*, *Essig-* und *Propionsäure*. — Zu den Versuchen wurde krystallisirtes übermangansaures Kalium benutzt. Jedes Aequivalent davon lieferte also die zur Bildung von 1 Aequ. Fettsäure nöthige Sauerstoffmenge. Nach vollendeter Oxydation reagirte deshalb die Flüssigkeit auch kaum alkalisch. *Kohlensäure* bildet sich nur in namhafter Menge, sobald das Gemenge sich zu

**stark erhitzte. Wendet man ein stark alkalihaltiges übermangansaures Kalium an, so geht die Oxydation weiter.** (Compt. rend. 63, 274.)

---

**Ueber Schmelzung und Erstarrung.** Von D. Gernez. Der *Phosphor* schmilzt bei 44°. Schmilzt man Phosphor unter Wasser und taucht das Gefäss in lauwarmes Wasser, so kann ein Erkalten bis auf 32° eintreten, ohne dass der Phosphor erstarrt, selbst durch Schütteln nicht immer. Unterhalb 32° erstarrt der geschmolzene Phosphor schon bei dem ersten Schütteln. — In einem offenen Rohr befindlicher geschmolzener Phosphor kann bei 35° mit irgend einem Körper, selbst rothem Phosphor, von der gleichen Temperatur, berührt werden, ohne dass er erstarrt. Berührt man ihn aber mit einer Spur gewöhnlichen Phosphors, z. B. mit einem Glasstab, der mit Phosphor in Berührung war, so erstarrt der geschmolzene Phosphor sofort, und die Temperatur steigt auf 44°. — Unter allen Umständen kann man das Erstarren einleiten, sobald man im geschmolzenen Phosphor feste Körper (z. B. Glasstücke) an einander reibt, oder auch nur die Wände mit einem festen Körper reibt. Wahrscheinlich wird im letzteren Fall ein Annähern der Molecüle, wie durch starkes Abkühlen, bewirkt, wodurch das Erstarren eintritt.

*Schwefel* kann selbst bei 100°, also in einem Gefäss mit siedendem Wasser, flüssig bleiben. Durch alle beim Phosphor erwähnten Umstände kann das Erstarren herbeigeführt werden. Ebenso verhalten sich, natürlich in engeren Grenzen, *Naphtalin* und *Schwefelsäure*. *Eisessig* kann in Temperaturen zwischen 3—16° flüssig bleiben. *Anethol* zwischen 1—14°, *Phenol* zwischen 16—35°. Letzteres eignet sich besonders gut zu den Versuchen. (Compt rend. 63, 217.)

---

**Anwendungen des unterschwefligsauren Natrons zur qualitativen und quantitativen Analyse und zur Darstellung von Präparaten.** Von A. Fröhde. Der Verf. hat schon früher (diese Zeitschr. 1864, 407) zur Zersetzung der Cyanverbindungen, behufs der Analyse, das Glühen mit unterschwefligsaurem Natron (oder — Baryt) empfohlen. Dasselbe Verfahren lässt sich in allen Fällen, wo zur Trennung mehrerer Metalle eine Ueberführung in Schwefelmetalle erforderlich ist, mit Vortheil statt der Fällung mit Schwefelammonium anwenden, so namentlich bei der Trennung von Thonerde und Eisenoxyd, des Mangans von Kobalt und Nickel, der Phosphorsäure vom Eisen, des Zinns vom Blei und beider von Phosphorsäure. Ebenso lässt sich das unterschwefligsaure Natron statt einer Mischung von kohlensaurem Alkali und Schwefel zur Darstellung von Präparaten (Nickel- und Kobaltsalzen aus den Mineralien, Molybdänsäure aus Gelbbleierz, Schlipp'sches Salz) benutzen. — Beim Erhitzen von unterschwefligsaurem Natron mit Phosphor scheidet sich Schwefel ab und man erhält, je nach der Menge der beiden Körper, verschiedene Schweflungsstufen des Phosphors. Auch organische Schwefelverbindungen lassen sich auf diese Weise erhalten. So gelang es dem Verf. die Thiacetsäure durch Erhitzen vom essigsaurem Blei mit entwässertem unterschwefligsaurem Natron und Schwefeläthyl auf dieselbe Weise aus äthylschwefelsaurem Kalk darzustellen. Bei der Einwirkung von unterschwefligsaurem Natron auf Essigäther in zugeschmolzenen Röhren entsteht Schwefligsäure-Aether. Der Verf. will über diese Versuche später ausführlichere Mittheilungen machen. — Bei der qualitativen Analyse der in Wasser löslichen Doppelcyanverbindungen ist es üblich zur Entfernung des Cyans vorher mit einem Gemisch von 3 Thln. schwefelsaurem und 1 Thl. salpetersaurem Ammoniak zu glühen. Dasselbe erreicht man durch Glühen mit unterschwefligsaurem Ammoniak, wobei die Basen als Schwefelmetalle und schwefelsaure Salze zurückbleiben, alles Cyan aber als Ammoniumverbindung fortgeht. (Arch. Pharm. [2] 127, 73.)

---

**Ueber Palicourea Marcgravii St. Hil., Herva de rato, Rattenkraut.** Von Dr. Th. Peckolt. Bei der Untersuchung der frischen Pflanze hat der Verf. daraus erhalten: 1. Ein aus der angesäuerten Lösung des Saftes abdestillirbares gelblich gefärbtes, ölartiges, sauer reagirendes Liquidum, welches in sehr geringer Menge angenehm riecht, in der Nähe aber betäubt und Schwindel erregt und stark narcotisch wirkt. Der Verf. nennt diese Substanz, von der er indess nur 0,063 Grm. erhielt, *Myoctoninsäure*. 2. Eine aus alkalisch gemachter Lösung zu verflüchtigende, in seideglänzenden Krystallnadeln krystallisirende, in Alkohol und Aether leicht lösliche Base, *Palicourin*, deren schwefelsaures Salz in glänzenden Krystallplatten und deren salpetersaures Salz in langen Nadeln erhalten wurde. 3. Eine eisengrünende Gerbsäure, *Palicureagerbsäure*, die ein gelbliches, stark hygroskopisches, in Wasser und Alkohol leicht lösliches, in Aether unlösliches Pulver bildet. 4. Eine eigenthümliche Säure, *Palicureasäure*, die ohne Zersetzung in sternförmig gruppirten, blendend weissen Krystallnadeln sublimirt, in kaltem und siedendem Wasser unlöslich, in absolutem Alkohol löslich, in Aether schwer löslich ist. Ihr Natronsalz bildet feine in Wasser und Alkohol lösliche Krystallplatten, ihr Kalksalz prismatische, glänzende, in heissem Wasser und Alkohol lösliche Krystalle. Salpetersaures Silber giebt in der Säurelösung einen weissen, Eisenchlorid einen zimmtfarbenen Niederschlag. 5. Ein Harz. Keine der erhaltenen Substanzen wurde analysirt. (Arch. Pharm. [2] 127, 93.)

---

**Ueber die Darstellung des Hyoscyamin's.** Von Prof. Dr. H. Ludwig. 2 Pfund Sem. Hyoscyami wurden mit 85 proc. Weingeist ausgezogen und von dem Auszuge etwa ¾ des Weingeistes abdestillirt. Der sauer reagirende Rückstand, welcher sich in zwei Schichten getheilt hatte, wurde darauf 4 mal nach einander mit destillirtem Wasser längere Zeit geschüttelt und jedesmal die in der Ruhe sich trennende wässrige Schicht von der ölig-harzigen getrennt. Die wässrigen Auszüge wurden auf etwa 4 Unzen eingedampt, filtrirt, das Filtrat mit concentrirter Kalilauge (aus 10 Grm. Aetzkali) vermischt und 3 mal mit Chloroform tüchtig ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren und Verflüchtigen des Chloroforms blieb ein schwach gelb gefärbtes, stark nach Tabak riechendes Alkaloid zurück, Gewicht 0,7 Grm. betragend. Die salzsaure Lösung desselben krystallisirte nicht. Aetzkali fällte daraus das Alkaloïd, aber auch durch wiederholtes Aufnehmen desselben in Chloroform und Verdunsten konnte dasselbe nicht krystallisirt erhalten werden, sondern blieb stets als zähe, wachsartige, beinahe farblose Masse zurück. Eine Probe desselben zeigte sich unzersetzt destillirbar, und das Destillat zeigte dieselben Reactionen wie vorher. Das Alkaloïd wurde darauf in Benzol gelöst und diese Lösung schied beim Verdunsten neben Schwefelsäure schon nach 12 Stunden weisse Krystallnadeln von Hyoscyamin ab, deren Lösung alle von Geiger angegebenen chemischen Reactionen dieser Base zeigte und auch die stark pupillenerweiternden Eigenschaften besass.

Neben diesem Alkaloïd wurde eine beträchtliche Menge fetten Oeles und eines guttigelben, stickstoffhaltigen Farbharzes erhalten.

Aus dem Bilsenkraut konnte krystallisirtes Hyoscyamin nicht dargestellt werden. (Arch. Pharm. [2] 127, 102.)

---

**Notiz über schwefelsaures Kobalt mit 4 Aeq. Wasser.** Von A. Fröhde. Giesst man eine concentrirte Lösung von schwefelsaurem Kobalt allmälig in kleinen Portionen in Schwefelsäurehydrat, so entsteht bald ein pfirsichblüthrother pulveriger Niederschlag. Trennt man diesen von der Schwefelsäure durch Decantiren und lässt ihn auf porösen Thonplatten vollständig trocken werden, so hat er die Zusammensetzung $CoOSO_3 + 4HO$. (Arch. Pharm. [2] 127, 92.)

---

# Ueber Verwandtschaftserscheinungen bei phosphorsauren Salzen.

Von J. Piccard.

(Schweiz. polytech. Zeitschr. 11, 83.)

Werden 3 Aeq. Chlorcalcium mit 1 Aeq. Phosphorsäure oder, was das Gleiche ist, 1 Aeq. dreibasisch phosphorsaurer Kalk mit 3 Aeq. Salzsäure vermischt und einer Wärme von 100° ausgesetzt, so entweichen, sobald die Lösung eine gewisse Concentration erreicht hat, mit dem Wasser Salzsäuredämpfe, was auf die Bildung von saurem phosphorsauren Kalk schliessen lässt: $3CaCl + 3HO.PO_5 = 2HO.CaOPO_5 + 2CaCl + HCl$. Es fragt sich nun, ob das Chlorcalcium auch durch sauren phorphorsauren Kalk zerlegt werden kann. Man überzeugt sich bald davon, es entwickelt sich noch weiter Salzsäure und erst wenn alle Phosphorsäure das unlösliche Bikalkphosphat gebildet hat, hört die Umsetzung auf, so dass das letzte Aeq. CaCl unverändert bleibt. $2HO.CaOPO_5 + 2CaCl = HO.(2CaO)PO_5 + CaCl + HCl$. Die vollständige Zersetzung nach obiger Gleichung ist jedoch sehr schwer zu erreichen, denn nach 20 Mal wiederholtem Eindampfen und Befeuchten mit Wasser konnten noch mittelst essigsauren Urans geringe Mengen von Phosphorsäure in der Lösung nachgewiesen werden. Diese Spuren werden allerdings immer unbedeutender, so dass man ihr Verschwinden als die äusserste Grenze des Vorgangs betrachten kann. Vielleicht auch ist das Bikalkphosphat in Wasser nicht ganz unlöslich. Es wäre endlich nicht unmöglich, dass der Phosphorsäuregehalt der Lösung desshalb nicht vollständig verschwindet, weil das Bikalkphosphat in kochendem Wasser sich theilweise in saures und dreibasisches Salz zersetzen könnte; einen Umstand, der einen geringen Kalküberschuss im Niederschlag erklären würde[1]).

Nimmt man $1\frac{1}{2}$ Aeq. Phosphorsäure ($3PO_5$ auf 6CaCl) so geht die Einwirkung eine Stufe weiter, es wird alles Chlorcalcium zerlegt, alle Salzsäure ausgetrieben und alle Phosphorsäure als Bikalkphosphat gefällt. $6CaCl + 3(PO_5.3HO) = 3(2CaO.HO.PO_5) + 6HCl$. Die Vollendung der Umsetzung lässt sich nur schwer erreichen.

Nimmt man endlich 3 Aeq. Phosphorsäure auf 3 Aeq. Chlorcalcium, so erfolgt ebenfalls vollständige Zersetzung des letzteren mit dem Unterschiede, dass in diesem Falle alle Phosphorsäure als Monokalkphosphat in der Lösung bleibt: $CaCl + PO_5.3HO = CaO2HOPO_5 + HCl$.

---

1) Wenn bei der Aufschliessung von phosphorsauren Kalk enthaltenden Verbindungen mit Salzsäure die Flüssigkeit fast zur Trockne eingedampft wurde, so ist der Rückstand, wenn er auch noch sauer riecht, vor Behandlung mit Wasser noch mit neuer Salzsäure zu befeuchten, um alle Phosphorsäure gelöst zu erhalten.

Um das Verhalten der Phosphorsäure bei mehr als 100° zu prüfen, wurde der Versuch nicht mit Chlorcalcium, das sich für sich allein zersetzt, oder Chlorkalium oder Chlornatrium ausgeführt, da diese Salze zu flüchtig sind, sondern mit schwefelsauren Salzen. Ein inniges Gemenge wurde dadurch hergestellt, dass man Knochenerde in Salzsäure löste und mit überschüssiger Schwefelsäure vollständig eindampfte. Wird dieses Gemenge *geglüht*, so entweichen zuerst nur 2 Aeq. Schwefelsäure, dann aber bildet sich dreibasisches Salz: $3CaO.SO_3 + PO_5 = 3CaOPO_5 + 3SO_3$. Die *vollständige* Umsetzung erfordert ziemlich viel Zeit. Schwefelsaures Natron verhält sich ähnlich wie das Kalksalz.

Wird 1 Aeq. Knochenerde mit 3 Aeq. Salzsäure bei gewöhnlicher Wärme zusammengebracht, so bleibt Salzsäure frei, wie man beobachten kann, wenn man die Umsetzung unter einer Glocke neben Kali vor sich gehen lässt, und dabei scheidet sich eine unlösliche Verbindung ab, also ist die Zersetzung wohl: $3CaCl + PO_5 3HO = HO.2CaO.PO_5 + CaCl + 2HCl$. Das Salz $HO.2CaPO_5$ kann auch durch Alkohol aus der Lösung gefällt werden. Bekanntlich wird eine ähnliche Verbindung aus saurem phosphorsaurem Kalk mit Alkohol gefällt.

Wenn man 1 Aeq. Knochenerde mit 1 Aeq. Salzsäure versetzt, so löst sich zunächst die Hälfte des Trikalkphosphates zu Monophosphat auf $3CaO.PO_5 + 2HCl = CaO2HOPO_5 + 2CaCl$, später setzt sich das lösliche saure Kalksalz mit der andern ungelöst gebliebenen Hälfte Triphosphat zu Biphosphat um: $(CaO)_3PO_5 + CaO(HO)_2PO_5 = 2[(CaO)_2HO.PO_5]$. Diese Umsetzung wird durch Erwärmen beschleunigt, bei niederer Wärme schiesst die Verbindung in schönen 2—3 Linien grossen Krystallen an.

Am Schluss seiner Abhandlung empfiehlt der Verf. die *Dialyse* zur Hervorbringung schwacher Wirkungen[1]).

---

## Ueber Löslichkeitsverhältnisse isomorpher Salze und ihrer Gemische.

Von K. v. Hauer.

(Akd. z. Wien, 53, 221. [1866].)

Bei näherer Betrachtung der Vorgänge, welche stattfinden, wenn irgend eine gesättigte wässrige Salzlösung mit einem zweiten Salze in Berührung gebracht wird, mit dem eine Wechselzersetzung nicht stattfinden kann, ergiebt sich unmittelbar, dass ein wesentlicher Unterschied obwaltet, je nachdem das bereits in der Lösung befindliche Salz mit jenem, welches der Flüssigkeit neu hinzugefügt wird, isomorph ist oder nicht. Es dürfte nämlich kaum ein Fall bekannt sein, in wel-

1) Vergl. Chizinski, Massenwirkung, d. Zeitschr. N. F. 2, 197.

chem eine in Wasser lösliche Verbindung, in die gesättigte Lösung einer zweiten, mit ihr nicht isomorphen Verbindung gebracht, völlig unangegriffen bliebe, wenn auch erstere schwerer löslich ist wie die letztere[1]). Kurz, von zwei nicht isomorphen Salzen vermag keines die zur Lösung des einen erforderliche Wassermenge derart zu binden oder zu erfüllen, dass hierdurch das Löslichkeitsvermögen dieser Flüssigkeit für das andere völlig aufgehoben erschiene. Ein hiervon abweichendes sehr bezeichnendes Verhalten findet dagegen statt, wenn in eine gesättigte Salzlösung ein mit dem aufgelösten isomorphes Salz gebracht wird. Die Thatsache, dass ein Krystall, in die gesättigte Lösung einer isomorphen Verbindung gebracht, unmittelbar fortwachsen kann ohne früher von der Flüssigkeit angeätzt zu werden, zeigt deutlich, dass die Gegenwart des einen Salzes in der Flüssigkeit dieser das Vermögen, von dem andern noch etwas aufzulösen, in manchen Fällen gänzlich benehmen kann. Fast noch auffälliger zeigt sich diese vollständige Vernichtung der Auflöslichkeit dadurch, dass von zwei isomorphen Salzen sogar ein Krystall der leichter löslichen von beiden in der Auffösung der schwerer löslichen unmittelbar fortwachsen kann, wenn zuvor die Flüssigkeit mit einem dritten isomorphen Salze, welches eine grössere Löslichkeit wie beide besitzt, gesättigt wird. Ob das zweite, in eine Lösung gebrachte Salz unverändert bleibt oder nicht, hierfür entscheidet somit bei isomorphen Verbindungen einfach ihre gegenseitige Löslichkeit. Das leichter lösliche stumpft die Flüssigkeit für das schwerer lösliche vollkommen ab. Umgekehrt nimmt dagegen die gesättigte Lösung des schwerer löslichen von dem andern noch eine gewisse Menge auf. Es geht daraus hervor, dass isomorphe Verbindungen sich in den Lösungen in irgend einem Verhältniss gewissermassen ersetzen.

Die Versuche wurden in folgender Art angestellt. Von je einer Gruppe isomorpher Salze wurde das relative Löslichkeitsverhältniss der einzelnen Glieder ermittelt, und dann jenes ihrer Gemische bei gleicher Wärme. Die gemischten Lösungen wurden in der Weise dargestellt, dass die Salze im Ueberschusse bei Bildung der Lösungen vorhanden waren, indem ihr Gemisch nur mit so viel heissem Wasser übergossen wurde, dass seine Menge nicht hingereicht haben würde, weder die ganze Menge des einen noch des andern bei gewöhnlicher Wärme vollständig zu lösen. Nach dem Erkalten wurde der Gehalt an festem Rückstand ermittelt und zwar womöglich durch unmittelbare Wägung[2]). Absolute Wärmebestimmungen für die Lösungen waren nicht nöthig, aber wichtig war es für einen genauen Vergleich der Lösungen, dass sie auf einem gleichen Grad der Wärme sich befanden.

---

1) Als schwerer löslich von je 2 Salzen wird dasjenige betrachtet, von welchem sich in der gleichen Gewichtsmenge der Lösung und bei gleicher Wärme dem absoluten Gewicht nach weniger an wasserfreier Verbindung befindet.

2) Uebersättigte Lösungen, die fast bei allen Salzlösungen vorkommen können, wurden vermieden.

Der Verf. zog es daher vor, die Bestimmungen bei keiner durch künstliche Mittel erzeugten Wärme vorzunehmen. Eine sehr eigenthümliche Wirkung üben isomorphe Salze auf einander aus, wenn ihre Löslichkeit beträchtlich verschieden ist. Wird nämlich die gesättigte Lösung der schwerer löslichen von zwei solchen Verbindungen mit Krystallen der andern versetzt, so findet auch bei gewöhnlicher Wärme unmittelbar eine theilweise Verdrängung der ersteren aus der Flüssigkeit statt. Das leichter lösliche Salz entzieht dem schwerer löslichen Wasser, wodurch eine Fällung bewirkt wird. Die Fällung ist *nie* vollständig, aber in dem Grad, als die Löslichkeit beider Salze sich unterscheidet, eine sehr weit gehende, so dass oft von dem schwer löslichen Salze sich wirklich nur sehr kleine Mengen in der Lösung erhalten können. Es ergiebt sich hieraus, dass für das Zusammenkrystallisiren mehrerer isomorpher Salze sehr enge Grenzen gesteckt sind bezüglich ihrer gegenseitigen Mengen. Eine *nicht gesättigte* Lösung zweier isomorpher Salze, deren Löslickeit bedeutend unterschieden ist, setzt, durch Verdunstung eingeengt, vorwiegend das schwerer lösliche Salz ab und gelangt so nach und nach auf den Punct, wo sie die grösste Menge an aufgelöstem Salz enthält (d. h. zu dem Zustand, in welchem das schwer lösliche Salz nur in untergeordneter Menge vorhanden ist). Es geht in diesem Falle die Verdrängung des schwerer löslichen Salzes in dem Maasse vor sich, als sich das Lösungsmittel mindert. Grössere Krystalle, welche sich aus solchen Lösungen isomorpher Verbindungen absetzen, sind daher auch sehr ungleichartig zusammengesetzt. Der Kern enthält verhältnissmässig viel mehr von dem schwerer löslichen Salze, als die später darüber anschiessenden Schichten. *Die gegenseitige Ersetzung zweier isomorpher Verbindungen in einem Krystalle ist demnach keine so mannigfaltige, wie es der Begriff der Isomorphie voraussetzt, sondern sehr oft wesentlich beschränkt durch das gegenseitige Löslichkeitsverhältniss der sich ersetzenden Verbindungen und somit durch die mögliche Zusammensetzung ihrer Lösung.* Auch wenn eine gesättigte Lösung des schwerer löslichen Salzes mit dem leichter löslichen versetzt wird, geht der Austausch oder die Verdrängung des ersteren, unter dem Gewicht nach grösserer Aufnahme der letzteren, und allmälig vor sich. Wenn solche Lösungen unter öfterem Umschütteln bei gewöhnlicher Wärme stehen bleiben, so steigt ihr Gehalt fortwährend. Endlich gelangt so die Flüssigkeit in einen Zustand, wo das Mengenverhältniss der Salze in ihr unveränderlich bleibt; dieser Punct, in welchem die Lösung auch die grösste Menge fester Masse enthält, wird indessen bei vielen Stoffen auf die angedeutete Weise nicht erreicht, wohl aber, wenn die Flüssigkeit unter Zusatz des leichter löslichen Salzes erhitzt und dann erkalten gelassen wird. Beim Erkalten scheidet sich dann unmittelbar von dem schwerer löslichen Salz so viel aus, als dem Verhältniss ihrer gemeinsamen grösstmöglichen Löslichkeit entspricht, während die diesem selben Verhältnisse entsprechende Menge von dem leichter löslichen Salze in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Aus alledem müsste

hervorgehen, dass durch ein Wiederholen des eben angedeuteten Verfahrens eine vollständige Trennung von zwei isomorphen Salzen, die sich gemischt in einer Lösung befinden, erzielt werden könne, also eine gänzliche Fällung des einen durch das andere. Dies ist nun auch der Fall. Wenn z. B. eine Lösung von salpetersaurem Bleioxyd und salpetersaurem Strontian wiederholt unter Zusatz des letzteren Salzes erhitzt und erkalten gelassen wird, so finden sich in der Flüssigkeit nur mehr Spuren vom Bleisalze, dessen Löslichkeit weit geringer ist wie die der Strontianverbindung. Die erwähnte Erscheinung der Fällung zeigt sich in ausgezeichneter Weise bei folgenden Salzgruppen, in denen jedes anfängliche Glied von den nachgesetzten aus der gesättigten Lösung zum grossen Theil verdrängt wird. Thonerdealaun — Chromalaun — Eisenalaun; salpeters. Baryt — Bleioxyd — Strontian; Chlorkalium — Bromkalium — Jodkalium; Chlornatrium — Bromnatrium — Jodnatrium; schwefels. Kali — chroms. Kali; schwefels. Kali — schwefels. Ammoniak. Bei den folgenden Versuchen über die vergleichsweise Löslichkeit isomorpher Salze und ihrer Gemenge sind je 100 Gewichtstheile der Flüssigkeit als Einheit, bezüglich ihres Gehaltes an wasserfreier Verbindung und bei derselben oder sehr nahe stehender Wärme in Vergleich gebracht. Alle Zahlenwerthe über die Löslichkeit drücken daher den Gewichtsprocentgehalt der Lösung an fester Masse bei einer bestimmten Wärme aus. Z. B. 100 Theile der Lösung enthielten bei 19—20° C.:

| | | Mittel |
|---|---|---|
| $BaO.NO_5$ | 8,50; 8,95 | |
| $PbO.NO_5$ | 36,18; 35,73; 35,50 | 35,80 |
| $SrO.NO_5$ | 45,99; 45,90 | 45,94 |

Die nach der angeführten Weise dargestellten Lösungen enthielten bei der gleichen Wärme:

| | | Mittel |
|---|---|---|
| $BaO$, $PbO$ $NO_5$ | 33,93; 33,97; 34,24; 34,70; 33,62; 33,88; 33,34 | 33,95 |
| $PbO$, $SrO$ $NO_5$ | 45,88; 45,51; 46,29; 46,25 | 45,98 |
| $BaO$, $SrO$ $NO_5$ | 46,63; 45,18; 46,09 | 45,96 |
| $BaO$, $PbO$, $SrO$ $NO_5$ | 45,90 | |

Es ergiebt sich aus diesen Werthen, dass die Gesammtmenge wasserfreier Salze, welche in 100 Theilen der gesättigten Lösungen gefunden wurde, dem Gewichte nach gleich oder nahezu gleich ist der Menge, die sich je von dem leichter löslichen Salze in 100 Theilen einer bei der gleichen Temperatur gesättigten Lösung befinden. Es findet somit eine Vertretung der Salze in den Lösungen ihrem absoluten Gewichte nach statt. Was die bezüglichen Mengen der die Lö-

sungen zusammensetzenden Salze anbelangt, so schwanken sie wohl, allein die Schwankungen bewegen sich nur innerhalb enger Grenzen. In den Lösungen von $(BaO,PbO)NO_5$ wurden nicht über 2,5 % Barytsalz gefunden, wenn der gesammte feste Rückstand derselben sich der Menge nähert, welche die gesättigte Lösung von $PbONO_5$ allein bei gleicher Wärme enthält. War mehr Barytsalz in der Lösung, so betrug ihr Gesammtgehalt nicht mehr wie 28—30 %. Für die grösstmögliche Löslichkeit der gemischten Salze ist also bei der in Rede stehenden Gruppe eine weitgehende Verdrängung von dem schwer löslichen salpetersauren Baryt unbedingt nothwendig. Das Gleiche ist der Fall bei den gemischten Lösungen von Blei- und Strontiansalz bezüglich der ersteren. Näherte sich die Gewichtsmenge Salz in 100 Theilen Lösung der Zahl 45,94, so betrug die Menge von $PbONO_5$ nicht über 6—9 %. War mehr von dem letzteren Salze zugegen, so betrug der feste Rückstand im Ganzen viel weniger als 45,94 %. In den Lösungen von $(BaO,SrO)NO_5$ ist, wenn ihr Gehalt sich dem höchsten Gehalt von 45,94 % nähert, die Menge des Barytsalzes noch geringer wie in der Lösung von $(BaO,PbO)NO_5$.

Auch beim zweiten Gemisch von KCl,KBr,KJ findet, wenn je 100 Gewichtstheile der Lösung als Einheit in Vergleich gebracht werden, eine Vertretung der Salze nach dem absoluten Gewichte statt, ebenso bei den entsprechenden 3 Natriumverbindungen. Die Chlorverbindungen werden daher von den Bromverbindungen und diese wieder, so wie erstere, von den Jodverbindungen grösstentheils verdrängt (gefällt). In diesen beiden Reihen der Kalium- und Natriumsalze findet, bezüglich der Löslichkeit der einzelnen Salze, ein Fortschreiten im Verhältniss ihrer Aequivalentgewichte statt. Die in je 100 Gewichtstheilen der Lösungen befindlichen Mengen der wasserfreien Salze entsprechen nämlich nahezu gleichen Aequivalentgewichten, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

| Lösung von | enthielten in 100 Th. | Aequivalente | |
|---|---|---|---|
| NaCl | 26,47 | 0,45 | bei 18—19° C. |
| NaBr | 46,05 | 0,44 | |
| NaJ | 62,98 | 0,41 | |
| KaCl | 25,31 | 0,33 | bei 15—16° C. |
| KaBr | 39,06 | 0,32 | |
| KaJ | 58,07 | 0,34 | |

Ganz ähnlich wie bei den 3 angeführten Salzgruppen sind die Verhältnisse bei *schwefelsaurem Magnesia-Nickeloxyd-Zinkoxyd,* dagegen sehr abweichend bei den folgenden Salzen, da ihre gemischten Lösungen stets weniger an fester Masse enthalten, als der Löslichkeit des verhältnissmässig leichtlöslichsten Salzes im Gemenge für sich entspricht. Z. B. schwefelsaures Kali-Ammoniak:

| | | Mittel | | | | Mittel |
|---|---|---|---|---|---|---|
| KaO, $SO_3$ | 10,54 | | die gemischte Lösung: | $NH_4O$ | 36,59 | 37,77 |
| $NH_4O$ | 42,66 | 42,70 | | KaO | 38,41 | |
| $SO_3$ | 42,75 | | | $SO_3$ | 38,32 | |

Der Gehalt der gemischten Lösung beträgt somit weniger, wie der einer bei der gleichen Wärme gesättigten Lösung von schwefelsaurem Ammoniak (das leichter lösliche Salz), aber er steht in einem rationellen Verhältniss mit den Gewichtsmengen, welche sich in je 100 Theilen der Lösung der beiden einzelnen Salze fanden. Die Rechnung ergiebt nämlich, dass der procent. Gehalt einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali mehr der Menge von schwefelsaurem Ammoniak entspricht, welche sich von diesem in 100 Theilen Lösung allein befindet. Die folgende Berechnung macht dies ersichtlich:

| Die gemischte Lösung: | | | in 100 Theilen berechnet | in 100 Theilen gefunden |
|---|---|---|---|---|
| Lösungswasser | 89,46 | | | |
| $KaO.SO_3$ | 10,54 | 53,24 | 62,17 | 62,23 |
| $NH_4O.SO_3$ | 42,70 | | 37,29 | 37,77 |
| | 142,70 | | | |

Wenn die Bildung der gemischten Lösung wirklich in der Weise stattfindet, wie es aus diesen Zahlen hervorzugehen scheint, so müsste das relative Verhältniss der beiden einzelnen Salze in 100 Theilen der gemischten Lösung folgendes sein:

| | | | | Durch den Versuch in der angegebenen Art wurde gefunden: 1. | 2. | 3. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $KaO.SO_3$ | 7,38 | 37,29 | 100 | 36,59 | 38,41 | 38,32 |
| $AmO.SO_3$ | 29,92 | | | | | |
| Lösungswasser | 62,71 | | | 63,41 | 61,68 | 61,68 |

Ein ganz ähnliches Verhältniss wie hier für schwefelsaures Ammoniak-Kali gefunden ist, ergiebt sich auch für salpetersaures Kali-Natron, nur mit dem Unterschied, dass dort das leichter lösliche Salz ($AmOSO_3$) zur Auflösung der schwerer löslichen hinzutritt, während hier das Umgekehrte der Fall ist.

Man hat daher folgende Fälle zu unterscheiden.

1. Die Gewichtsmengen der in 100 Theilen der gemischten Lösung enthaltenen Salze ist gleich der Gewichtsmenge, welche 100 Theile Lösung von dem leichtest löslichen Salze derselben bei der gleichen Temperatur enthalten. Hier findet eine wirkliche Vertretung und zwar nach dem absoluten Gewichte statt. Dem Ersatze des einen durch das andere für die Sättigung oder Erfüllung des Löslichkeitsmittels (Wasser) ist aber durch ihre relative Löslichkeit eine gewisse Grenze gesetzt.

2. Die Gewichtsmenge der in 100 Theilen der gemischten Lösung enthaltenen Salze ist gleich dem procent. Gehalte einer Lösung, welche von den sie zusammensetzenden Salzen die ihrer Löslichkeit bei gleicher Wärme für sich entsprechende Menge Salz, aber nur das der Löslichkeit der einen entsprechenden Wassermenge enthält. Die Menge des Lösungswassers entspricht in einigen Fällen jener, welche zur Auflösung des schwerer löslichen Salzes, in anderen, welche der

Auflösung des leichter löslichen Salzes erforderlich ist. Hier findet also eine Vertretung des einen Salzes durch das andere für die Sättigung des Lösungsmittels nicht statt, sondern ein Hinzufügen des einen zur Lösung des andern.

---

## Zur Kenntniss der Krappfarbstoffe.

Von P. Bolley.

(Schweiz. polyt. Zeitschr. 11, 112. [1866].)

Der Verf. hat gemeinschaftlich mit Herren Rosa und Dr. Brigel seine früheren Versuche (Schweiz. polyt. Zeitschr. 9, 18) vervollständigt, indem er zunächst Analysen des Purpurins ausführte, welches nach Schützenberger's Verfahren (diese Zeitschr. N. F. 1, 414 und 508) theils von diesem und Schiffert selbst, theils von dem Verf. dargestellt worden war. Nach sechsstündiger Trocknung bei 100° ergaben sich Werthe, die zu den Formeln 1. $C_{40}H_{10,12}O_{12}$ und 2. $C_{40}H_{10,29}O_{12,13}$, $C_{40}H_{15,57}O_{17,43}$, $C_{14}H_{11,54}O_{13,65}$ führten, während Debus (Ann. Ch. Pharm. 66, 35) die Formel $C_{15}H_5O_5$ und Schützenberger und Schiffert $C_{40}H_{12}O_{14}$ annehmen, die letztgenannten Chemiker scheinen nicht die wasserfreie Verbindung verbrannt zu haben.

Wird Purpurin mit Aetzkalilauge, in welche Zink- und Eisenspähne geworfen sind, behandelt, so entsteht nach 1—2 Tagen eine gelbbraune Lösung ohne jede Spur von Roth. Die Einwirkung geschieht bei gewöhnlicher Temperatur in einem Glasballon, der mit durchbohrtem Kork versehen ist, durch welchen zwei rechtwinklig gebogene Röhren gesteckt sind. Die eine dient dazu, um Wasserstoffgas oder Kohlensäure in den Ballon zu leiten, sie mündet unmittelbar unter dem Kork, während die andere bis an den Boden des Ballons reicht und mit einem zweiten Ballon in Verbindung steht, worin sich Salzsäure befindet, und in welchem durch den Druck des Wasserstoffs oder kohlensauren Gases die alkalische Flüssigkeit gehoben wird. Sobald die Reduction für beendigt angesehen werden kann, wird die Flüssigkeit durch Gasentwicklung in einem angefügten Kolben in die Säureflasche gedrängt, wodurch der Farbstoff gefällt wird. Man bringt die saure Flüssigkeit des zweiten Ballons, worin die braungelben Flocken sich befinden, sofort auf ein Filter, das unter einer mit Wasserstoffgas gefüllten Glocke steht, und wäscht mit gekochtem Wasser aus, bis das Filtrat nicht mehr sauer abläuft, und trocknet den Niederschlag bei mässiger Wärme. Er scheint, sobald er einmal zusammengeballt ist, nicht stark durch den Sauerstoff der Luft verändert zu werden, wenigstens bleibt die Farbe des trocknen Pulvers unverändert gelbbraun.

Die Analyse dieses Körpers ergab Zahlen ($C_{40}H_{16}O_{10}$), die von denjenigen Schützenbergers abweichen.

Es ist möglich, dass die Reduction bei Schützenberger nicht vollkommen war, oder dass seine Verbindung Sauerstoff aufnahm. Das reducirte Purpurin ist ein viel mehr Wasserstoff enthaltender Körper, als das Alizarin.

Dasselbe ist sehr leicht in langen goldgelben glänzenden Nadeln sublimirbar; stellt man das Pulver mit Papier bedeckt nur bei 120° C. in den Trockenkasten, so färbt sich die untere Seite des Papiers gelb und auf dem Pulver selbst sieht man einen Anflug kleiner Kryställchen. Das reducirte Pupurin ist in Alkohol und Aether mit hellgelber Farbe leicht löslich, weniger leicht in Wasser, auch wenig in Benzol; die Lösungen halten sich an der Luft lange unverändert. In Alkalien löst es sich bei Lufabschluss gelb, es wird aber die Lösung durch Luftberührung roth. Es löst sich auch mit gelber Farbe in Alaunlösung.

*Pseudopurpurin.* Es war von Herrn Schützenberger dem Verf. etwas von dieser Verbindung übergeben worden. Ihre Zusammensetzung ergab sich aus 2 Verbrennungen zu: 1. $C_{40}H_{14,1}O_{15,6}$, 2. $C_{40}H_{13,7}O_{15,4}$.

Schützenberger leitet aus den 4 Analysen, die er mit Schiffert machte, die Formel $C_{40}H_{12}O_{18} = (\text{Є}_{20}H_{12}\Theta_9)$ ab und nennt die Verbindung Trioxylizarine. Die hier erhaltenen ganz gut stimmenden Resultate lassen die Verbindung als von ähnlicher Zusammensetzung wie das Purpurin erscheinen: es würde ihnen die allgemeine Formel $C_{40}H_nO_{n+2}$ zukommen.

*Orangegelber Farbstoff.* Eine Analyse, die mit einem Theile des von Herrn Schützenberger zugesendten Orangefarbstoffs vorgenommen wurde, ergab: 1. $C_{40}H_{16,9}O_{15,7}$, 2. $C_{40}H_{17,97}O_{16,91}$.

Die Formeln enthalten ein Wasserstoffatom mehr als Sauerstoff ($C_{40}H_{n+1}O_n$), während Schützenberger diesem Orange auf Grundlage von 5 Analysen die Formel $C_{40}H_{16}O_{18}$ giebt, wonach es ein Hydrat des Purpurins wäre. Nach den Analysen der Verf. stellte es sich eher als ein Alizarin mit 3 oder 4 Atomen Wasser dar, $C_{40}H_{13}O_{12} + 3HO$ oder $C_{40}H_{13}O_{12} + 4HO$. Das Orange löst sich in Kalilauge mit rother Farbe, die einen deutlichen Stich ins Violette hat.

*Der gelbe Farbstoff,* den Schützenberger aus dem Kopp'schen Rohpurpurin ausschied, und der nach seinen Angaben auch von Herrn Ch. Lauth entdeckt wurde, war von Herrn Rosa nicht in einer zur Analyse ausreichenden Menge erhalten worden.

*Alizarin.* Der Verf. stellt fast sämmtliche vorhandene Analysen dieser Verbindung zusammen und fügt einige neue hinzu und schliesst aus ihnen, dass, wie er schon früher bemerkt hat, sich die Formel $C_{40}H_{13}O_{12}$ am genauesten an die grosse Mehrzahl der Analysen anschliesst und diejenige $C_{20}H_7O_6$ sich nur aus mehreren Analysen, allerdings ohne Zwang ableiten lässt.

*Reduction des Alizarins.* Wird Alizarin, so wie oben für das Purpurin angegeben wurde, mit Kalilauge, in der sich Zink und Eisenstücke befinden, zusammengebracht, so ändert sich die Farbe der

anfangs violetten Lösung in Braungelb. Die Umänderung geschieht aber etwas langsamer, als beim Purpurin, und hinzutretende Luft stellt leicht an der Oberfläche der Flüssigkeit das Blauroth her. Das angewandte Alizarin war aus dem E. Kopp'schen „Alizarine verte", welches bekanntlich durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Krapp dargestellt wird, durch Alkohol ausgezogen und durch Krystallisation gewonnen worden. Weil die Möglichkeit vorlag, die schweflige Säure, eine selbstreducirende Verbindung, könne an der Reducirbarkeit dieses Alizarins durch eine schon eingeleitete Veränderung Ursache sein, hat Herr Rosa Alizarin nach dem Schunk'schen, von Wolff und Streker etwas veränderten Verfahren dargestellt. Aber auch dieses verhielt sich in dem beschriebenen Reductionsverfahren ganz gleich. Es ist ganz und gar kein Zweifel, dass das Alizarin reducirbar ist. Die durch Säure gefällte Verbindung ist braungelb, und bleibt es beim Trocknen, auf Papier gestrichen erscheint sie gelb. In Wasser ist es etwas schwerer löslich als in Aether und Alkohol, die Lösungen sind gelb. Mit einer alkalischen Lösung zusammengebracht, färbt es diese bald violett, wohl durch Wiederverwandlung in Alizarin.

Obschon die weingeistige ätherische und wässrige Lösung des reducirten Körpers so wie er selbst im trocknen Zustande gelb oder braungelb bleiben, kann diese Erscheinung doch nicht wie beim Purpurin als ein Beweis seiner Unveränderlichkeit durch Sauerstoffzutritt angesehen werden, denn wie bekannt, ist das Pulver gefällten Alizarins häufig braungelb, und dessen Lösungen auch nicht entschieden roth, sondern mehr gelb. Es ist im Gegentheil aus den Analysen des Körpers zu entnehmen, dass er nur schwer vor einer Rückbildung in Alizarin bewahrt werden kann. Seine Verbrennung ergab: $C_{40}H_{17,1}O_{16,0}$ bis $C_{40}H_{15,90}O_{15,39}$.

Dies Ergebniss veranlasste den Verf. unter Anwendung möglichster Sorgfalt gegen Luftzutritt, Alizarin zu reduciren nud aus der Lösung zu fällen. Die frisch gefällte Verbindung wurde mit ausgekochtem Wasser rasch ausgewaschen und zwischen Papier ausgepresst, sodann schnell in frischem Papier getrocknet. Die Analyse ergab $C_{40}H_{18,9}O_{16,0}$, was einen entschieden grössern Wasserstoffüberschuss bekundet, als er im Alizarin vorkommt. Wird das Alizarin als $C_{40}H_{13}O_{12}$ angesehen, so wäre dieser Körper $C_{40}H_{13}O_{12} + H + 4HO$. Die Verf. beobachteten, dass die gelbe, durch das Reductionsmittel entstandene Verbindung in der Hitze unter theilweiser Zersetzung sich zu langen gelbrothen Nadeln verflüchtigt. Nach der Verbrennung dieser Nadeln muss angenommen werden, sie beständen aus rückgebildetem Alizarin. — Als Hauptsatz, meint der Verf., ergebe sich aus seinen und Schützenberger's Versuchen, dass das Purpurin ein Oxyd des Alizarin ist.

*Ueber die Möglichkeit der Umwandlung des Purpurins in Alizarin.* Schiel hat angegeben, Krapppurpur erhitzt gehe in rothe Krystalle über, die mit Kali nicht mehr eine rothe, sondern violette

Lösung geben. Wolff und Strecker (Ann. Ch. Pharm. 75, 1) konnten diese Angabe nicht bestätigen. Der Verf. zeigt nun, dass es nur auf den Grad der Erhitzung ankommt, um die eine oder andere Farbe zu erhalten, denn auch jetzt noch steht es fest, dass das verflüchtigte Purpurin die unveränderte Reaction des nicht verflüchtigten zeigt.

Herr Rosa hatte sich bei den vielfach vorgenommenen Sublimationsversuchen mit den verschiedenen erhaltenen Producten überzeugt, dass im kohligen Rückstand stets noch Farbstoff vorhanden sei und fand beim Uebergiessen eines solchen Purpurinrückstandes mit Kalilauge, dass sich dieser blauviolett färbte. Man konnte aus den bisherigen Beobachtungen schliessen, dass zur Hervorbringung der dem Alizarin eigenen Reaction eine Hitze erforderlich sei, welche etwas höher liegt, als die zur Sublimation nöthige, weil das Sublimat nicht, wenigstens am häufigsten nicht, der in dem Kohlenrückstand aber eingeschlossene Theil des Purpurins, der höhere Hitze erfuhr, die Reaction gab.

Es wurden mehrere Portionen Purpurin in zugeschmolzenen Röhren in ein Oelbad gebracht und auf 210—220° C. erhitzt und es zeigte sich, dass der sublimirte, an dem obern Röhrenende angesetzte Theil des Farbstoffs nach dem Herausnehmen und Uebergiessen mit Kalilauge die blaue Reaction sehr schön zeigte, ja die Lösung war viel tiefer blau als die des gewöhnlichen sublimirten Alizarins. Auch der kohlige Rückstand gab eine blaue, wenn auch trübe alkalische Lösung, die etwas verdünnt filtrirt und mit Salzsäure versetzt einen rothgelben Körper fallen liess, der sublimirbar und in Alkalien mit blauvioletter Farbe löslich war.

Fünf Röhren wurden mit Purpurin versehen und zugeschmolzen in einen Papinianischen Topf auf 150° C. erhitzt, bei dieser Temperatur eine herausgenommen und mit der Hitze allmälig gestiegen und eine Röhre um die andere weggenommen bis zuletzt auf 220° C., bei welcher Temperatur die letzte Röhre entfernt wurde. Es zeigte sich, dass die ersten Röhren nur schwach, die letzten aber stark die violette Färbung mit Aetzkali gaben.

Ein Versuch, Purpurin in überhitztem Wasserdampf, dessen Temperatur zuletzt auf 185° C. gestiegen war, zu sublimiren, ergab, dass die anfänglich übergegangenen Partien kaum verändert waren, während die letzten, bei höherer Temperatur sublimirten, den violetten Stich in alkalischer Lösung deutlich zeigten.

Da die blaurothe Färbung mit Alkalien der bezeichnendste Unterschied des Alizarin vom Pupurin ist, mag es als wahrscheinlich erscheinen, die beschriebenen sehr deutlichen Wahrnehmungen einer Umwandlung des Purpurins in Alizarin zuzuschreiben.

*Färbeversuche* zeigten: 1. Dass das reducirte Alizarin sich beinahe ganz wie Alizarin verhält, wodurch die obige Beobachtung der leichten Zurückführbarkeit in Alizarin eine Bestätigung findet. 2. Dass dagegen das reducirte Purpurin auffallend verschiedene Resultate vom

Purpurin giebt, indem es wenig und in allen Beitzen mit trübgelblichem Stiche färbt. 3. Dass dieser Körper sich am energischsten durch Seife verändert, indem das schmutzige Gelb auf der Rothbeitze in schönes Rosa umgewandelt wird. 4. Dass das Pseudopurpurin sich ganz ähnlich wie Purpurin verhält, ja fast etwas besser als dieses; die Zusammensetzung beider liess erwarten, dass sie sich auch beim Färben gleich verhalten.

---

## Untersuchungen über die Oxysäuren der aromatischen Reihe.

Von Carl Graebe.[1])

(Ann. Ch. Pharm. 139, 134.)

I. *Methylsalicylsäure.* Um den Methyläther der Methylsalicylsäure zu erhalten, wurde 1 Thl. Gaultheriaöl, ½ Thl. $KH\Theta$ (in Alkohol gelöst) und 1½—2 Thl. Jodmethyl einige Stunden in zugeschmolzenen Röhren auf 100—120° erhitzt, dann der flüssige Röhreninhalt vom Jodkalium abgegossen und das überschüssige Jodmethyl durch Destillation wieder gewonnen. Der Aether wurde durch Kochen mit Natronlauge zersetzt. Auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich je nach der Temperatur die Methylsalicylsäure fest oder flüssig aus. Sie enthält in der Regel etwas Salicylsäure beigemengt, von der sie sich meistens durch zweimaliges Umkrystallisiren trennen lässt. Ist mehr Salicylsäure vorhanden, so digerirt man die Säure einige Stunden auf dem Wasserbade mit Kalkmilch. Die Salicylsäure scheidet sich als calciumsalicylsaures Calcium aus, während die Methylsalicylsäure als Calciumsalz in Lösung geht. Aus Wasser krystallisirt die Methylsalicylsäure in grossen, aber selten gut ausgebildeten, wasserfreien Tafeln, aus Alkohol bei langsamem Verdunsten in deutlich ausgebildeten Säulen. Sie löst sich in 200 Thln. Wasser von 20°, weit mehr in siedendem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Sie schmilzt bei 98,5°, unter Wasser schon bei 72° und beginnt über 200° sich in Anisol und Kohlensäure zu zerlegen. Eisenchlorid färbt ihre sauer reagirende Lösung nicht violett. Beim Erhitzen mit JH oder ClH auf 120—130° entsteht Salicylsäure und Jodmethyl resp. Chlormethyl. Die Analyse ergab die Formel $\mathrm{C_8H_8\Theta_3}$.

*Methylsalicylsaures Calcium* $\mathrm{Ca(C_8H_7\Theta_3)_2 + 2H_2\Theta}$. Ziemlich grosse Nadeln, im siedenden Wasser leicht, in kaltem viel weniger löslich. Das *Baryumsalz* $\mathrm{Ba(C_8H_7\Theta_3)_2}$ ist in Wasser sehr leicht löslich. Die concentrirte Lösung erstarrt zu warzenförmig gruppirten, mikroskopischen Krystallen. Das *Silbersalz* $\mathrm{Ag(C_8H_7\Theta_3)}$ ist ein

---

1) Vergl. diese Zeitschr. N. F. 1, 585 und die Note auf S. 588.

weisser Niederschlag, der aus heissem Wasser in kleinen, sehr schön stern- oder blumenkohlartig gruppirten Nadeln krystallisirt. Das *Bleisalz* $Pb(C_8H_7O_3)_2 + H_2O$ ist in kaltem Wasser wenig, in heissem etwas mehr löslich und krystallisirt in prismatischen, meist büschelförmig gruppirten Krystallen. Das *Methylsalicylsaure Aethyl* $C_2H_5, C_8H_7O_3$ ist schon von Cahours dargestellt, aus der Methylsalicylsäure entsteht es beim Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung. Der Siedepunct liegt (unter 750 Millim. Druck) bei 260° (corr.). Beim Behandeln mit Jodwasserstoff wird daraus zuerst mit grosser Leichtigkeit das Aethyl und dann erst das Methyl fortgenommen.

II. *Verhalten der Oxybenzoësäuren gegen Jod- und Chlorwasserstoff.* a. *Salicylsäure.* Beim Erhitzen der Salicylsäure in zugeschmolzenen Röhren für sich oder mit Wasser beginnt erst bei 220—230° ein langsames Zerfallen in Kohlensäure und Phenol, erwärmt man dieselbe aber mit wässriger JH, ClH oder verdünnter $H_2SO_4$ (1 Thl. concentrirte Säure auf 3 Thl. Wasser), so beginnt die Spaltung schon bei 140—150°. Das Zerfallen erfolgt um so leichter, je mehr von der Mineralsäure vorhanden ist. Erwärmt man die Röhren so lange, bis beim Oeffnen keine Kohlensäure mehr entweicht, so erhält man fast die theoretische Menge von Phenol, welches, obgleich nicht völlig wasserfrei, doch sofort krystallisirte. Es siedete (unter 751,3 Millim. Druck) bei 183° (corr.), schmolz bei 37,5° und hatte bei 38° das spec. Gewicht 1,0667. Spurenweise tritt neben dem Phenol ein Körper auf, der mit dem von Schmitt und Kolbe aus Phenol erhaltenen rothen Farbstoff identisch zu sein scheint. b. *Paraoxybenzoësäure* verhält sich gegen JH und ClH wie die Salicylsäure. Das Zerfallen beginnt nur etwas früher und zwar beim Erhitzen für sich oder mit Wasser bei 200—210° beim Erwärmen mit den genannten Säuren bei 135—140°. c. *Oxybenzoësäure* unterscheidet sich von den beiden isomeren Säuren durch ihre grössere Beständigkeit. Sie zerfällt, für sich oder mit Säuren erhitzt, erst bei sehr hoher Temperatur und liefert ebenfalls keine Benzoësäure. d. *Carbohydrochinonsäure* zerfällt, für sich erhitzt, über 200° in Brenzcatechin und Hydrochinon. Dieselben Producte treten auch beim Erwärmen mit den wässrigen Mineralsäuren auf, doch wird dabei vorzugsweise Brenzcatechin gebildet. Mit concentrirter Salzsäure beginnt die Zersetzung schon bei 150°.

III. *Ueber Anissäure.* a. *Bildung aus Paraoxybenzoësäure*[1]). Der *Aethyläther* der *Paraoxybenzoësäure* wurde durch Behandlung der alkoholischen Säurelösung mit Salzsäuregas erhalten. Nach dem Ausfällen mit Wasser, Waschen mit Soda und Trocknen über Schwefelsäure siedete der Aether bei 297—298° (nicht corr.), erstarrte in der Vorlage und schmolz bei 112,5°. Er riecht nur schwach ätherisch, ist in Aether und Alkohol leicht, in Wasser wenig löslich.

---

1) Vergl. hierzu Ladenburg diese Zeitschr. N. F. 2. 325, Ladenburg und Fitz diese Zeitschr. N. F. 2, 432. F.

Zusammensetzung: $C_6H_4\begin{cases}HO\\CO_2C_2H_5\end{cases}$. Mit concentrirter Natronlauge versetzt, entsteht festes, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliches, durch Salzsäure leicht zersetzbares *natriumparaoxybenzoësaures Aethyl* $C_6H_4\begin{cases}NaO\\CO_2C_2H_5\end{cases}$, welches beim Kochen mit Wasser Alkohol und paraoxybenzoësaures Natrium liefert. Beim Erhitzen der trocknen Verbindung mit Jodmethyl und Alkohol in zugeschmolzenen Röhren auf 110—120° entsteht *Anissäureäther*. Aus diesem wurde durch Kochen mit Natronlauge und Ausfällen mit Salzsäure reine, bei 173—174° schmelzende Anissäure erhalten. b. *Verhalten gegen Chlorwasserstoff.* Durch 6—8stündiges Erhitzen mit der doppelten Menge concentrirter Salzsäure auf 120—130° wird die Anissäure, ähnlich wie durch Jodwasserstoffsäure, zerlegt in Chlormethyl und Paraoxybenzoësäure. Bei dieser Zersetzung darf die Temperatur aber nicht über 130° steigen, weil sonst die gebildete Paraoxybenzoësäure sofort weiter in Kohlensäure und Phenol zerfällt.

## Studien über den Process der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Glycerin.

Von E. Erlenmeyer.

(Ann. Ch. Pharm. 139, 211.)

Der Verf. hat bereits früher gefunden (diese Zeitschr. 1861, 363 und 673), dass bei Einwirkung von Jodwasserstoff auf Glycerin zuerst Allyljodür und durch weitere Einwirkung der Säure auf dieses Pseudopropyljodür entsteht. Gleichzeitig tritt stets Propylen auf. Erwärmt man Allyljodür auf dem Wasserbade und lässt allmälig wässrige Jodwasserstoffsäure hinzufliessen, so kann ein ganz regelmässiger Strom von Propylengas erzeugt werden. Wenn kein Gas mehr entweicht, ist im Rückstand nur noch Jod und Pseudopropyljodür, aber keine Spur Allyljodür mehr enthalten. Die Identität des Gases mit dem Propylen hat der Verf. durch die Darstellung und Untersuchung des bei 142,65° (corr. unter 755 Millim. Druck) siedenden Propylenbromürs nachgewiesen. Das Propylen verbindet sich ausserordentlich leicht mit Jodwasserstoff. Als der Verf. das Gas auf den Boden eines Gefässes leitete, das, vorher mit Propylen gefüllt, mit einer anderthalb Zoll hohen Schicht von bei 0° gesättigter Jodwasserstofflösung[1]) versehen und nach aussen luftdicht verschlossen war, fand sofort Bildung von Oeltropfen statt und in zwei Stunden hatten sich bei ge-

1) Auch weniger concentrirte JH z. B. solche von 1,8 spec. Gew. absorbirt das Propylen aber langsamer.

wöhnlicher Temperatur 50 Grm. reines bei 89° constant siedendes Pseudopropyljodür gebildet. Das spec. Gewicht des Jodürs wurde bei 0° = 1,735 bei 17° = 1,711 gefunden. Auf oxalsaures Silber wirkte es unter starker Erwärmung und Gasentwicklung ein. Es wurde deshalb 1 Gewichtsth. Jodür mit dem doppelten Volum Aether verdünnt auf 5/4 Gewichtsth. oxalsaures Silber gegossen und das Gemisch am aufwärts gerichteten Kühler längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Das Gas, welches sich dabei entwickelte, verband sich mit Brom, und war offenbar Propylen, denn im Rückstande des Kolbens liess sich freie Oxalsäure nachweisen. Nach der Entfernung des Aethers stieg das Thermometer allmälig bis auf 180°, dann rasch auf 190° und bei 191° war das Gefäss trocken. Das Destillat bis 180° enthielt noch Aether, unzersetztes Jodür und Oxalsäure-Pseudopropyläther, von dem jedoch bei weitem die grösste Menge bei 190° übergegangen war. Er wurde nicht weiter untersucht, sondern mit concentrirtem Ammoniak zusammengebracht. Die vom ausgeschiedenen Oxamid abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt und aus dem Wasserbade destillirt. Das Destillat schied auf Zusatz von kohlensaurem Kali eine leichte Schicht ab, die mit kohlensaurem Kali getrocknet, bei 80° siedete, alle Eigenschaften des Pseudopropylalkoholhydrats besass und beim Behandeln mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure Kohlensäure, Aceton und Essigsäure lieferte. Es folgt hieraus, dass der sogenannte additionelle Alkohol $Є_3H_8Θ$, d. i. das Propylenhydrat, identisch ist mit dem Acetonalkohol[1]. — Beim Einleiten von gasförmiger Jodwasserstoffsäure in mit Eiswasser gekühltes Allyljodür wurde diese vollständig absorbirt, es fand eine langsame Entwicklung von Propylen und Jodabscheidung statt. Als sich genug Gas entwickelt hatte, wurde der Process unterbrochen. Die zurückbleibende, mit Kalilauge rasch vom freien Jod befreite Flüssigkeit war nicht rein zu erhalten. Ihr spec. Gewicht war bei 0° = 1,94, sie scheint demnach ein Jodür von höherem spec. Gewicht als Pseudopropyljodür und Allyljodür, vielleicht $Є_3H_6J_2$ zu enthalten. Bei ganz schwachem Erwärmen schied sie Jod ab und entwickelte Propylen, dann destillirte Pseudopropyljodür, gemengt mit sehr wenig Allyljodür über und zuletzt blieben noch wenige Tropfen einer schweren, auf dem Wasserbade nicht destillirenden, von Jod und kohliger Substanz stark gefärbten Flüssigkeit zurück.

Der Verf. zieht aus diesen Versuchen den Schluss, dass aus dem Glycerin durch Einwirkung von Jodwasserstoff zuerst Allyljodür, dann aus diesem Propylen gebildet wird, welches sich darauf weiter mit Jodwasserstoff zu Pseudopropyljodür verbinden kann. Der zuletzt angeführte Versuch macht es indess wahrscheinlich, dass nicht allein dem Pseudopropyljodür sondern auch dem Propylen die Bildung des Jodürs $Є_3H_6J_2$ vorausgeht und dieses unter allen Umständen als

1) Was bereits früher von Berthelot (Compt. rend. 57, 797) nachgewiesen worden ist. F.

erstes Product der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Allyljodür entsteht. Ob das Pseudopropyljodür sich aus diesem Jodür nach der Gleichung

$$C_3H_6J_2 + JH = C_3H_7J + J_2$$

bildet, oder ob erst Propylen entsteht und dieses sich mit Jodwasserstoff verbindet, wird kaum mit Sicherheit zu ermitteln sein.

# Ueber Platinbasen, die beste Darstellungs- und Erkennungsmethode derselben und einige neue Verbindungen.

Von Edward Ash. Hadow.

(Chem. Soc. J. [2] 4, 345.)

Der Ausgangspunct zur Darstellung der Platinbasen ist gewöhnlich Magnus' grünes Salz, aber dieses ist aus mehrfachen Gründen und namentlich weil seine Darstellung in etwas grösserer Quantität sehr schwierig ist, wenig geeignet dazu. Der Verf. verwandelte ein bestimmtes Gewicht von metallischem Platin in trocknes Chlorür auf die gewöhnliche Weise. Dieses wird bei Digestion mit mässig starkem Ammoniak in der Wärme allmälig, aber mit Ausnahme einer Spur Jridium und Eisenoxyd vollständig zu einer braunen Flüssigkeit gelöst, welche beim Concentriren eine grosse Menge feiner Prismen von salzsaurem Diplatosamin liefert. Dieses Salz, welches $N_2H_6PtCl + HO$[1] ist, kann als Ausgangspunct zur Darstellung aller andern Basen dienen. Gros' salpetersaures Salz $N_2H_6PtClO,NO_5$ erhält man, wenn man eine heisse Lösung dieses Salzes in heisse, mässig concentrirte Salpetersäure giesst. Unter Entwicklung rother Dämpfe scheidet sich eine dicke Paste kleiner Krystalle ab, die in der Säure fast unlöslich sind. Durch Umkrystallisiren erhält man glänzende, flache Prismen. — Raewsky's salpetersaures Salz entsteht, wenn Gros's Salz einige Stunden mit salpetersaurem Silber und etwas Salpetersäure gekocht wird, aber kein Ueberschuss von Silberlösung vermag das Chlor aus Raewsky's Salz wegzunehmen und dasselbe in salpetersaures Diplatinamin umzuwandeln. Die Analysen des Verf.'s bestätigen Gerhardt's Formel $N_4H_{12}Pt_2ClO_3,2NO_5,HO$ für Raewsky's Salz. Auf Zusatz von überschüssigem Salmiak zu diesem Salz entsteht ein Niederschlag von kleinen Prismen des salzsauren Salzes $N_4H_{12}Pt_2Cl_3O$, welches mit Alkohol ausgewaschen werden kann.

Die Salze des Platosamins und Diplatosamins reduciren Chamäleon ebenso, wie das Platinchlorür, von dem sie deriviren. Die Diplatosaminsalze sind leicht daran zu erkennen, dass sie mit einer

1) O = 8.

Lösung von Platinchlorür Magnus' grünes Salz liefern. Dieses Salz ist nur eins von einer langen Reihe von Doppelsalzen, welche das salzsaure Diplatosamin mit andern Chlormetallen, mit Sublimat, den Chloriden von Cadmium, Palladium, Zinn und Kupfer zu bilden vermag. Die Doppelsalze mit Cadmium und Quecksilber wurden analysirt, sie enthielten ein Atom von jedem Salz. Die Diplatosaminsalze sind ferner characterisirt durch die schön blauen oder grünen Niederschläge oder Lösungen, welche sie bilden, wenn ein Strom von salpetriger Säure durch ihre stark angesäuerte Lösung geleitet wird. Die Platosaminsalze geben keine dieser Reactionen.

Die Diplatinamin-, Chlorodiplatinamin- und Platinaminsalze reduciren Chamäleonlösung nicht. Die beiden interessantesten Reihen, die von Gros und Raewsky, können leicht unterschieden werden. Salmiak giebt mit Gros' Salzen ein unlösliches, mit denen Raewsky's ein lösliches Chlorid; ein einziger Tropfen Glaubersalzlösung giebt mit einem Tropfen von Gros' Nitrat beim Rühren haarige Büschel, Raewsky's Salz wird dadurch nicht verändert. Die am meisten characteristische Reaction von Raewsky's Salz aber ist die, dass es mit einer sehr verdünnten, mit Salpetersäure stark angesäuerten Platinchlorürlösung einen schönen kupferfarbenen moosähnlichen Niederschlag giebt, der im Aussehen vollständig dem Platinidcyankalium gleicht. Gros' Salz giebt keine derartige Reaction. — Die Diplatinaminsalze geben mit Chloriden nach einiger Zeit grosse Krystalle von salzsaurem Salz. Sie können dadurch leicht erkannt werden, dass sie durch schweflige Säure zu Diplatosaminsalzen reducirt werden, während die Platinaminsalze Platosaminsalze liefern.

Die oben erwähnte Reaction der salpetrigen Säure auf Diplatosaminsalze ist seltsamer Weise bisher übersehen worden. Wenn in die mit Salpetersäure stark angesäuerte Lösung von salpetersaurem Diplatosamin salpetrige Säure geleitet wird, fällt ein smalteblauer Niederschlag, der aus mikroskopischen Dodekaëdern besteht, leitet man aber durch die mit Salzsäure stark angesäuerte Lösung des salzsauren Salzes, salpetrige Säure, so entsteht ein weniger schöner grüner Niederschlag. Beide Niederschläge lösen sich in reinem Wasser rasch zu blauen oder grünen Lösungen, die stark nach salpetriger Säure riechen. Bei gelindem Erwärmen entweicht diese und es bleiben unveränderte Diplatosaminsalze stark sauer durch Salzsäure oder Salpetersäure zurück. Der Verf. glaubt, dass die salpetrige Säure in diesen Salzen die Rolle einer Base spiele. Die Analyse ergab für den

blauen Niederschlag die Formel: $\left\{\begin{matrix} 2(N_2H_6PtO,NO_5) \\ NO_3,NO_5 \end{matrix}\right\}$

für den grünen die Formel: $\left\{\begin{matrix} 2(N_2H_6PtCl) \\ NO_3,HCl \end{matrix}\right\}$.

Viel schwieriger ist es, die Zusammensetzung des kupferfarbenen Niederschlags zu bestimmen, den eine saure Platinchlorürlösung mit Raewsky's salpetersaurem Salz erzeugt. Beim Kochen mit Wasser spaltet er sich in Magnus' grünes Salz, Gros' Nitrat und Platin-

chlorür, die beiden letzteren entstehen in gleicher Anzahl von Atomen. Das Platin steht zum Chlor in dem Verhältniss von einem Atom zu einem, genau so wie in Magnus' grünem Salz. Wenn, anstatt die Flüssigkeit zu kochen, ein Reductionsmittel, z. B. Eisenvitriol hinzugesetzt wird, so nimmt die Quantität von Magnus' grünem Salz bedeutend zu, indem Gros' Nitrat zu salzsaurem Diplatosamin reducirt wird und dieses mit dem gleichzeitig vorhandenen Platinchlorür das grüne Salz bildet. Der Platingehalt schwankte in den am besten aussehenden Niederschlägen zwischen 56 und 62 Proc. Wahrscheinlich ist das Salz $= \left\{ \begin{matrix} 5(N_2H_6Pt_2Cl_2) \\ N_2H_6Pt_2Cl_2O_2,2NO_5 \end{matrix} \right\}$ und hat eine ähnliche Zusammensetzung, wie die Platinidcyanide $\left\{ \begin{matrix} 5(KCy,PtCy) \\ KCy,PtCy,Cl \end{matrix} \right\}$.

Eine viel leichtere und bessere Methode dieses kupferfarbene Salz zu erhalten, besteht darin, dass man Magnus' grünes Salz einige Stunden in einem grossen Ueberschuss einer sehr verdünnten und mit Salpetersäure stark angesäuerten Lösung von Raewsky's Nitrat verweilen lässt. Es nimmt dann an Volumen sehr zu und wird prachtvoll kupferfarben. Das so dargestellte Salz enthielt 59,2 Proc. Platin, während die obige Formel 60,9 Proc. verlangt. Bei dieser Bildung des kupferfarbenen Salzes findet eine sehr merkwürdige Zersetzung von Raewsky's Nitrat statt:

$$N_4H_{12}Pt_2ClO_3,2NO_5 - O = N_2H_6PtO,NO_5 + N_2H_6PtClO,NO_5.$$

Durch Verlust von einem Atom Sauerstoff, welches es an Magnus' grünes Salz abgiebt, wird es reducirt zu gleichen Atomen von Gros' Nitrat und salpetersaurem Diplatosamin. Glaubersalzlösung zeigt die Anwesenheit des ersteren und salpetrige Säure die des letzteren Salzes. Dieselbe Reaction kann auch in anderer Weise beobachtet werden. Raewsky's Nitrat kann mit Glaubersalz ohne Veränderung gemischt werden, fügt man aber eine geringe Menge eines Reductionsmittels, z. B. Eisenvitriol, hinzu, so bilden sich in wenig Augenblicken die characteristischen Krystalle von Gros' schwefelsaurem Salz.

Als der Verf. bei der Darstellung von Magnus' grünem Salz eine, wie gewöhnlich mit schwefliger Säure bereitete Lösung von Platinchlorür in zwei gleiche Theile theilte und die eine Hälfte mit Ammoniak in salzsaures Diplatosamin verwandelte, entstand beim Zumischen der andern Hälfte nicht der grüne, sondern ein blaugrauer (dove-coloured) Niederschlag, der beim Sieden nicht verändert wurde, sondern sich einfach auflöste und mit derselben Farbe wieder auskrystallisirte. Beim Kochen mit Salzsäure wurde er vollständig grün. Er enthielt schweflige Säure. Eine Bestimmung derselben und des Platingehalts führte zu der Formel $\left\{ \begin{matrix} N_2H_6PtCl \\ PtCl \\ N_2H_6PtCl \\ PtO,SO_2 \end{matrix} \right\}$.

---

# Ueber die Bildung von Rosolsäure und Rosanilin.

Von H. Caro.

(Phil. Mag. [4], Nr. 214, Aug. 1866, 126.)

Um zu entscheiden, ob 1. bei der Bildung von Rosolsäure, wenn der einwirkende Körper ein einfaches Oxydationsmittel ist, das Phenol Cresol enthalten müsse und ob 2. bei der Einwirkung einer Kohlenstoff der Fettkörpergruppe enthaltenden Substanz es möglich sei, Rosolsäure aus Phenol zu erhalten, welches absolut frei von Cresol ist, stellte der Verf. zunächst reines Phenol und Cresol dar. Das Phenol wurde theils aus Steinkohlentheer, theils durch Destillation von salicylsaurem Kalk erhalten. Ersteres siedete bei 184⁰ (corr.) und schmolz bei 42⁰, letzteres hatte denselben Siedepunct, schmolz aber bei 41⁰. Das reine Phenol hat keine Neigung an der Luft flüssig zu werden oder sich zu färben. Reines Cresol wurde bereitet durch Behandlung von völlig reinem salzsaurem Toluidin mit salpetriger Säure und Erhitzen der entstehenden Lösung von salzsaurem Diazotoluol zum Sieden. Unter Entwicklung von Stickgas schied sich Cresol als ein schweres braunes Oel aus, welches durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure von Nitrokörpern gereinigt und durch wiederholtes Waschen und Destillation über etwas Natrium ganz farblos erhalten wurde.

Das reine Phenol und ein bei 194—199⁰ siedendes, aus käuflichem Cresol bereitetes Gemisch von Phenol und Cresol wurden darauf unter denselben Verhältnissen behandelt mit: Mangansuperoxyd (nach Smith), Quecksilberoxyd bei Gegenwart von Aetznatron (nach Jourdin), Quecksilberchlorid (nach Jourdin), schwefelsaurem Quecksilber, Arsensäure (nach Fol) und mit Jod. Das Resultat war in allen Fällen dasselbe. Keine Spur von Rosolsäure konnte aus reinem Phenol erhalten werden, während bei Anwendung des Gemisches von Phenol und Cresol sich stets Rosolsäure bildete. — Reines Cresol lieferte ebenfalls beim Behandeln mit Arsensäure oder Quecksilberoxyd und Aetznatron keine Spur von Rosolsäure, diese trat aber sofort auf, wenn etwas Phenol hinzugefügt wurde. Es findet hier also vollständige Analogie statt mit der Bildung des Rosanilins.

Zur Entscheidung der zweiten Frage wurde reines Phenol mit conc. Schwefelsäure und Oxalsäure nach den Angaben von Kolbe und Schmitt behandelt. Es fand nur geringe Gasentwicklung und eine sehr reichliche Bildung von Rosolsäure statt. Ein Gemisch von Phenol und Cresol, ebenso behandelt, lieferte viel mehr Gas- und verhältnissmässig wenig Rosolsäure, während reines Cresol sehr viel Gas aber keine Spur Rosolsäure gab. — Auch nach dem Verfahren von Monnet durch Erhitzen von 2 Thl. Phenol, 1 Thl. concentrirte Schwefelsäure und 2 Thl. Jodamyl auf 115—120⁰ wurde aus reinem Phenol eine beträchtliche Menge Rosolsäure erhalten. Gemische von reinem Phenol mit Bromessigsäure, oder Eisessig und Jod, oder ameisensauren Salzen und Jod lieferten beim Erhitzen in zugeschmolzenen

Röhren Rosolsäure. Jodoform wirkt sehr energisch auf reines Phenol ein, Jod und Jodwasserstoff werden frei und augenblicklich bildet sich eine grosse Menge Rosolsäure. Reines Cresol giebt mit Jodoform keine Spur Rosolsäure.

Um zu untersuchen, ob auch hier Analogie mit der Bildung von Rosanilin stattfinde, erhitzte der Verf. reines Anilin (welches bei der Prüfung durch Erhitzen mit Jod, Quecksilberchlorid und Arsensäure nur die allergeringste Spur von Rosanilin lieferte) mit Jodoform. Dieses löste sich auf und unmittelbar darauf trat energische Reaction ein, das Gemisch wurde plötzlich dunkel und dann fest in Folge der Bildung von jodwasserstoffsaurem Anilin und -Rosanilin. Letzteres entstand in grosser Menge. Toluidin giebt unter denselben Verhältnissen ein braunes Product, welches kein Rosanilin enthält. Aehnliche Resultate wurden beim Erhitzen von reinem Anilin mit Jod und ameisensaurem Blei erhalten und auch bei der Einwirkung von Chloroform, Chlorkohlenstoff und Jodcyan auf reines Anilin wurde die Bildung von Rosanilin beobachtet.

Der Verf. schliesst aus diesen Versuchen, dass beide Substanzen, die Rosalsäure und das Rosanilin, aromatischen und Fettkörper-Kohlenstoff enthalten (to contain aromatic and fatty carbon) und dass deshalb bei der Bildung beider eine Phenylverbindung und ein Fettkörper (fatty-carbon-compound) anwesend sein muss. Der Fettkörper kann Cresol oder Toluidin sein, da diese Verbindungen nach den Untersuchungen von Tollens und Fittig Methyl enthalten, aber er kann auch ein einfacheres Glied der Fettkörpergruppe, wie Jodoform oder Oxalsäure sein.

Die folgenden Gleichungen zeigen diese Bildung und die nahe Beziehung der Rosolsäure zum Rosanilin:[1])

| | Anilin | | Toluidin | | Rosanilin | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| I. | $C_6H_7N$ | + | $2C_7H_9N$ | = | $C_{20}H_{19}N_3$ | + | 6H |
| II. | $C_6H_5(NH_2)$ | + | $2C_6H_4(CH_3)(NH_2)$ | = | $C_{20}H_{19}N_3$ | + | 6H |
| III. | $3C_6H_5(NH_2)$ | + | $2C$ | = | $C_{20}H_{19}N_3$ | + | 2H |
| | Phenol | | Cresol | | Rosolsäure | | |
| IV. | $C_6H_6O$ | + | $2C_7H_8O$ | = | $C_{20}H_{16}O_3$ | + | 6H |
| V. | $C_6H_5(OH)$ | + | $2C_6H_4(CH_3)(OH)$ | = | $C_{20}H_{16}O_3$ | + | 6H |
| VI. | $3C_6H_5(OH)$ | + | $2C$ | = | $C_{20}H_{16}O_3$ | + | 2H |

Da Arsensäure und die anderen mit dem Anilin und Phenol die Farben erzeugenden Körper auf Benzol, Ammoniak und Wasser nicht einwirken, so scheint es, als ob sie den Atomcomplex von Amidobenzol und Hydroxylbenzol unverändert lassen und dass ihre Wirkung einzig in der Wegnahme von Wasserstoff aus dem Methyl des Toluidins und Cresols besteht, wodurch die Atomigkeit des Restes zunimmt und eine Vereinigung von drei Phenylmoleculen bewirkt wird.

1) Vergl. Caro u. Wanklyn, diese Zeitschr. N. F. 2, 511.

# Ueber die Darstellung von Chrysaminsäure.

Von John Stenhouse u. Hugo Müller.

(Chem. Soc. J. [2] IV. 319.)

In 6 Theile Salpetersäure von 1,36 spec. Gewicht, die in einer grossen mit gut gekühlter Vorlage versehenen Retorte vorher fast zum Sieden erhitzt ist, trägt man allmälig 2 Thl. in kleine Stücke gebrochene Aloë. Die Einwirkung ist sehr heftig, grosse Mengen salpetriger Dämpfe werden entwickelt und im Anfang muss man desshalb die Aloë sehr langsam hinzusetzen und wenig oder gar nicht erhitzen. Später muss erhitzt und die überdestillirte Säure von Zeit zu Zeit zurückgegossen werden. Nachdem die ganze Menge der Aloë eingetragen ist, wird die Digestion noch etwa 10 Stunden fortgesetzt und während der letzten 3 Stunden die schwache Säure abdestillirt, so dass der Retorteninhalt auf die Hälfte seines ursprünglichen Volumens reducirt wird. Hierzu fügt man allmälig noch 3 Thl. Salpetersäure und setzt die Digestion noch 6—7 Stunden fort, während welcher Zeit zuletzt die grösste Menge der Masse abdestillirt wird. Der Rückstand in der Retorte wird dann in etwa 4 Thl. Wasser gegossen und nach dem Umschütteln die ungelöste Pikrinsäure und Aloëtinsäure gesammelt und nach dem Trocknen in einer Retorte mit 1 Thl. starker Salpetersäure 6—8 Stunden wie vorhin digerirt. Der Rückstand, welcher jetzt aus Pikrin-, Aloëtin- und Chrysaminsäure besteht, wird durch Decantation mit siedendem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser nur noch blassroth gefärbt ist. Auf diese Weise wird die Pikrinsäure entfernt. Das zurückbleibende Gemisch von Aloëtin- und Chrysaminsäure wird getrocknet und von Neuem 10 Stunden mit noch einem Theil starker Salpetersäure wie oben behandelt. Dadurch wird die meiste Aloëtinsäure in Chrysaminsäure verwandelt. Jetzt wird mit heissem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser blassroth gefärbt ist und dann etwa 5 Minuten mit ungefähr 4 Thln. Wasser gekocht und filtrirt. Diese Operation wird drei oder vier Mal wiederholt, bis die Farbe des Filtrates lebhaft roth, anstatt purpurfarben ist. Es wird dann wieder mit Wasser gekocht und ein kleiner Ueberschuss von Kreide hinzugefügt, wenn der Flascheninhalt tiefroth oder purpurfarben wird. Beim Erkalten scheiden sich kleine rothe Nadeln von chrysaminsaurem Calcium an den Wänden der Flasche und eine flockige Masse desselben Salzes am Boden ab. Diese müssen gesammelt, getrocknet und aus verdünntem Weingeist (gleiche Theile Alkohol und Wasser) umkrystallisirt werden. Wenn die Aloë nicht genügend zersetzt und noch eine beträchtliche Quantität von Aloëtinsäure zugegen ist, krystallisiren diese Nadeln zuerst nicht aus, aber wenn man mit neuen Quantitäten Wasser kocht und die Flüssigkeit zwischen jeder Operation erkalten lässt, so treten sie zuletzt doch auf, da das aloëtinsaure Calcium, welches in kaltem Wasser leichter löslich ist, und

welches die Krystallisation zu verhindern scheint, auf diese Weise entfernt wird. Die rothen Waschwasser, welche man bei diesen verschiedenen Operationen erhält, liefern mit Salpetersäure stark angesäuert eine beträchtliche Quantität roher Aloëtinsäure, welche durch erneuerte Behandlung mit starker Salpetersäure in Chrysaminsäure verwandelt werden kann. Auf diese Weise erhält man aus der Aloë 3—4 Proc. chrysaminsaures Calcium. Obgleich Aloë das beste Material ist, so kann doch auch eine grosse Menge von Chrysaminsäure billiger durch Behandlung des Harzes, welches bei der Bereitung des kalten Aloëextractes zurückbleibt, mit Salpetersäure gewonnen werden. Indess liefert das Harz wenig mehr als die Hälfte der Ausbeute, welche man aus Aloë erzielt. Ebenso entsteht, wie bereits früher (diese Zeitschr. 1862) von Warren de la Rue und H. Müller erwähnt, die Chrysaminsäure bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Chrysophan und andere Bestandtheile des Rhabarbers.

Das rohe auf die obige Weise erhaltene chrysaminsaure Calcium wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren abwechselnd aus siedendem Wasser und verdünntem Weingeist gereinigt. Die rein rothe Lösung des reinen Salzes in siedendem Wasser bildet beim Erkalten ein Magma von glänzenden rothen Nadeln. Es ist sehr leicht löslich in siedendem Alkohol, mässig in siedendem Wasser, aus dem es beim Erkalten fast vollständig auskrystallisirt. Im Vacuum verliert es Wasser und es wird chokoladefarben, aber an der Luft absorbirt es rasch wieder Wasser und nimmt seine rothe Farbe wieder an. Bei 145° ist es wasserfrei und nach der Formel $Ca(C_7HN_2O_6)_2$ zusammengesetzt.

Auf Zusatz eines kleinen Ueberschusses von Salpetersäure zu der siedenden Lösung dieses Salzes wird reine Chrysaminsäure gefällt. Die nach dem Erkalten gesammelte Säure bildet goldfarbene Schuppen von beträchtlicher Grösse und grossem Glanz, sehr ähnlich dem Jodblei. Das Filtrat ist ganz farblos und enthält keine Spur Chrysaminsäure mehr. In Wasser suspendirt zersetzt sie neutrale Lösungen von salpetersaurem Kupfer, essigsaurem Kupfer, schwefelsaurem Nickel, Chlormangan und anderen Salzen, selbst bei gewöhnlicher Temperatur. Mit chlorsaurem Kali und Salzsäure behandelt wird sie langsam zu Chlorpikrin zersetzt, aber ohne dass Chloranil sich bildet.

Beim Krystallisiren aus Eisessig nimmt sie, wie schon früher angegeben, 21,5—21,6 Proc. Essigsäure auf und bildet schuppig prismatische Krystalle, welche sich über Schwefelsäure oder kaustischem Kalk nicht verändern, aber beim Erhitzen über 100° die Essigsäure verlieren.

*Benzoyl-Chrysaminsäure.* Beim Erhitzen mit Chlorbenzoyl nimmt die Chrysaminsäure Benzoyl auf und bildet eine gelbe, in Prismen krystallisirende Verbindung, die in den meisten der gewöhnlichen Lösungsmittel unlöslich ist, bei gewöhnlicher Temperatur von kohlensauren oder kaustischen Alkalien nicht angegriffen, durch alkoholisches Kali aber in Chrysaminsäure und Benzoësäure zerlegt wird.

*Chrysaminsaures Magnesium* $Mg(C_7HN_2O_6)_2$ krystallisirt aus

der heissen Lösung in sehr schönen, breiten, glänzenden, rothen Tafeln. Es ist bei weitem das schönste der chrysaminsauren Salze.

Das *Kupfersalz* ist löslicher in Alkohol als das Calciumsalz und kann mit Vortheil zur Darstellung und Reinigung der Chrysaminsäure benutzt werden. Es bildet prismatische Krystalle von ansehnlicher Grösse. Das *Mangansalz* krystallisirt aus der heissen Lösung in grossen, aber sehr dünnen, schuppigen Krystallen. Es besitzt einen prächtigen Goldglanz und ist im durchfallenden Licht blutroth. Die meisten der chrysaminsauren Salze sind sehr beträchtlich löslich in schwachem Alkohol und scheidet sich aus dieser Lösung in Krystallen ab, welche indessen in der Regel sehr dünn und schuppig sind und deren Form deshalb nicht genau bestimmt werden kann. Die meisten Salze zeigen unter dem Mikroskop dieselben Formen, nämlich die für den Gyps so characteristische Zwillingsform.

*Hydrochrysamid.* Ausser auf die bekannte Weise kann dieser schöne Körper auch leicht erhalten werden durch Digestion von reiner Chrysaminsäure mit Zink und verdünnter Säure, oder durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure, zu der man, um die Abscheidung von Jod zu verhindern, etwas Phosphor hinzusetzt. Auch beim Zusammenbringen der in Wasser suspendirten Säure mit Natriumamalgam entsteht eine purpurrothe Lösung, die Hydrochrysamid enthält. Wird diese in einem gut verschlossenen Gefässe mit überschüssigem Amalgam geschüttelt, so wird sie orange, aber beim geringsten Luftzutritt kehrt die Purpurfarbe zurück.

---

## Untersuchungen aus dem Laboratorium der Royal Institution.

(Chem. Soc. J. [2] 4, 326.)

**1. Ueber die Oxydationsproducte des aus Kohlenoxyd und Natriumäthyl dargestellten Propions** (d. Zeitschr. N. F. 2, 249). Von J. Alfred Wanklyn. — Das Propion wurde sorgfältig fractionirt, um höher siedende Producte zu entfernen, dann in einem Strome von trockner Kohlensäure erhitzt, um Spuren von Aether zu entfernen und darauf mit chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure in einer zugeschmolzenen Röhre mehrere Stunden im Wasserbade erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre entwich kein Gas und der Röhreninhalt roch stark nach den Säuren der Essigsäurereihe. Das durch wiederholte Destillation erhaltene Destillat gab mit kohlensaurem Baryum ein Salz, dessen Baryumgehalt in der Mitte stand zwischen dem des essigsauren und propionsauren Baryums. Ameisensäure war nicht vorhanden. Als die aus dem Baryumsalze mit Schwefelsäure abdestillirte Säure halb mit Soda neutralisirt, darauf destillirt und das Destillat mit kohlensaurem Baryum neutralisirt wurde, erhielt der Verf. ein Salz, wel-

ches annähernd den Baryumgehalt des propionsauren Baryums hatte, während die aus dem rückständigen Natriumsalz frei gemachte Säure alle Eigenschaften der Essigsäure besass. Es ist desshalb unzweifelhaft, dass das Propion einfach zu Propionsäure und Essigsäure oxydirt wird.

**2. Ueber die Oxydation von Aethylamin.** Von J. A. Wanklyn und E. T. Chapman. — Aethylamin oder schwefelsaures Aethylamin wird in der Kälte von chromsaurem Kalium und Schwefelsäure nicht oder nur sehr wenig angegriffen, beim Kochen entsteht Aldehyd[1]) und Essigsäure. Ammoniak konnte nicht nachgewiesen werden und es scheint, als ob sich ausser den angeführten beiden Körpern nur noch Stickgas und Wasser bildet.

**3. Einwirkung von Säuren auf Naphthylamin.** Von E. T. Chapman. — Naphtylamin wurde in kalter concentrirter Schwefelsäure gelöst und über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Morgen war die Lösung noch völlig farblos, aber nach dem Verdünnen mit Wasser erzeugte Kali einen rothen Niederschlag, der auf Zusatz von Säuren violett wurde und nach kurzer Zeit aus Azodinaphtyldiamin bestand. Die angewandte Schwefelsäure war frei von Oxydationsstufen des Stickstoffs. Es wurde darauf etwas von der ursprünglichen Lösung erwärmt, wodurch sie sehr schön grün, an der Oberfläche violett wurde. In Wasser gegossen mischt sie sich nicht sofort damit, aber als Mischung eintrat, wurde sie violett und allmälig schied sich die violett färbende Substanz ab. Sie besass alle Eigenschaften eines Salzes des Azodinaphtyldiamins, war unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Die prächtig violettrothe Lösung wurde orangefarben auf Zusatz von Alkali und nahm ihre frühere Farbe auf Säurezusatz wieder an. Sie löste sich in concentrirter Schwefelsäure mit prächtig blauer Farbe und wurde daraus durch Wasser wieder unverändert abgeschieden. Eine Stickstoffbestimmung stimmte annähernd mit der Formel des Azodinaphtyldiamins. — Es wurde darauf die Einwirkung von Nordhäuser Schwefelsäure, Phosphorsäure, Oxalsäure, Essigsäure, Weinsäure, Citronensäure, Salpetersäure und Salzsäure untersucht. Alle diese Säuren, mit Ausnahme der Salzsäure, erzeugen beim Kochen mit Wasser und Naphtylamin farblose oder nur schwach gefärbte Verbindungen, die bei der Einwirkung von Kali Azodinaphtylamin liefern. Die Salpetersäure muss natürlich verdünnt angewandt werden. Die andern Säuren wirken am besten, wenn sie concentrirt sind und die grösste Ausbeute erhält man beim Zusammenschmelzen von Naphtylamin mit Oxalsäure. Die entstehende Verbindung muss in siedendem Wasser gelöst und mit Kali, kohlensaurem Kali oder in einzelnen Fällen mit Ammoniak gefällt werden. Offenbar entsteht bei diesen Reactionen das Azodinaphtylamin aus drei Aeq. Naphtylamin und es müssen sich Nebenproducte bilden, die der Verf. bis jetzt aber nicht isoliren konnte.

---

1) Carstanjen fand bereits, dass sich bei der Oxydation des Aethylamins mit übermangansaurem Kalium Aldehyd bilde (J. pr. Ch. 89, 486). F.

Anilin verhält sich offenbar in ähnlicher Weise. Bis jetzt hat der Verf. jedoch nur die Einwirkung von Schwefelsäure untersucht.

Wenn Naphtylamin mit verdünnter Schwefelsäure gekocht wird, braucht die entstehende farblose Lösung nicht mit einem Alkali oder kohlensaurem Alkali behandelt zu werden. Essigsaures oder oxalsaures Kali bewirken denselben Effect, aber es entsteht natürlich das essigsaure oder oxalsaure Salz der Base anstatt der freien Base.

Zuweilen liefert die durch Kochen von Naphtylamin mit Säuren entstehende farblose Lösung auf Zusatz von Alkali nur Spuren der Base, aber trotzdem kann die Base auch aus einer solchen Lösung durch abermaliges Ansäuern und Wiederausfällen leicht erhalten werden.

Beim Erhitzen mit überschüssiger Salzsäure liefert das Naphtylamin ebenfalls eine farblose Lösung, aus der Alkali eine rothe Base abscheidet, die aber auf Zusatz einer Säure nicht violett, sondern farblos wird. Der Verf. vermuthet, dass diese Base Dinaphtylamin sei. — Es ist bekannt, dass die Naphtylaminsalze beim Umkrystallisiren leicht ihre Krystallisationsfähigkeit verlieren und dass die Lösungen derselben nicht aufbewahrt werden können, ohne eine ähnliche Veränderung zu erleiden. Bei der Untersuchung der Mutterlauge, aus welcher das schwefelsaure Salz krystallisirt war, fand der Verf., dass sie bei der Einwirkung von Alkalien Azodinaphtyldiamin lieferte.

Die rothe oder violette Färbung, welche Lösungen von Naphtylamin dem Filtrirpapier, den Kleidern und allen Gegenständen ertheilt, die damit in Berührung kommen, wird orange bei der Einwirkung von Alkali und wieder violett beim Behandeln mit Säuren. Sie scheint demnach auch vom Azodinaphtyldiamin herzurühren.

**4. Bildung von Essigsäure und Propionsäure aus Amylalkohol.** Von E. T. Chapman. — Salpetrigsäure-Amyläther, auf gewöhnliche Weise aus Amylalkohol und salpetriger Säure bereitet, welcher (unte r750 Mm. Druck) bei 98° siedete, wurde sorgfältig entwässert und mit wasserfreier Phosphorsäure behandelt. Eine heftige Reaction fand statt und das Gemisch wurde so heiss, dass es sich entzündete. Kühlt man aber das Gefäss mit Wasser, setzt den Aether in kleinen Portionen hinzu und vermeidet einen Ueberschuss davon, so verläuft die Reaction ruhiger und es resultirt ohne Gasentwicklung eine braune feste Masse, die bei der Destillation mit Kali ein moderig und ammoniakalisch riechendes, stark alkalisches Destillat lieferte. Dieses wurde schwach mit Salzsäure angesäuert, fast zur Trockne verdunstet und mit Platinchlorid versetzt. Der Niederschlag war Platinsalmiak. Das Filtrat davon wurde mit Kali schwach alkalisch gemacht. Sofort trat der eigenthümliche moderige Geruch wieder auf, auf Zusatz von mehr Alkali und beim Erhitzen entstand wieder Ammoniakgeruch. Die Mischung wurde darauf destillirt und das Destillat mit starker Kalilauge eine Stunde in einer zugeschmolzenen Röhre auf 120° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre entwich Gas und der Inhalt roch stark nach Ammoniak, aber der moderige Geruch war verschwunden. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure lieferte der Röhreninhalt ein stark saures nach

Essigsäure riechendes Destillat. — Ein anderer Theil der ursprünglichen Substanz wurde mit Kali so erhitzt, dass die abdestillirende Flüssigkeit stets auf das Kali zurückfloss. Es entwich Ammoniak und der Rückstand gab bei der Destillation mit Schwefelsäure ein sehr saures Destillat, aus welchem der Verf. durch partielles Neutralisiren und Destilliren Essigsäure und Propionsäure erhielt. Die Substanz mit dem Modergeruch konnte der Verf. nicht isoliren, da sie beim Freiwerden aus ihren Verbindungen mit Säuren in Ammoniak und Säuren zerfiel.

Die Reaction verläuft wahrscheinlich so, dass sich zuerst nach der Gleichung

$$Є_5H_{11}NΘ_2 = Є_5H_7N + 2H_2Θ$$

die Cyanverbindung eines Alkoholradicals $Є_4H_7$ der Allylreihe bildet, welche beim Behandeln mit Kali Ammoniak und Angelicasäure oder eine isomere Säure liefert, die dann ihrerseits weiter in Essigsäure und Propionsäure gespalten wird.

Salpetersäure-Aether werden von Phosphorsäureanhydrid ebenfalls angegriffen, wenngleich nicht so leicht. Vielleicht entstehen auf diese Weise Verbindungen, die in die Picolinreihe gehören.

$$Є_5H_{11}NΘ_3 = Є_5H_5N + 3H_2Θ.$$

**5. Ueber einige Zersetzungen des Salpetrigsäure-Amyläthers.** Von E. T. Chapman. — Beim allmäligen Zusatz von salpetrigsaurem Amyl zu einem heissen Gemisch von chromsaurem Kalium und Schwefelsäure fand eine sehr lebhafte Reaction statt. Nach der Beendigung derselben wurde abdestillirt. Das Destillat enthielt Salpetersäure, Valeriansäure und Valeriansäure-Amyläther. — Concentrirte Schwefelsäure greift das salpetrigsaure Amyl sehr energisch an, rothe Dämpfe entweichen und bisweilen findet Entzündung statt. Das Endproduct ist ein schwarzes übelriechendes Liquidum. Da offenbar Verkohlung stattgefunden hatte, wurde es nicht weiter untersucht. Besser verläuft die Reaction bei Anwendung eines Gemisches von 2 Thl. Wasser und 1 Thl. concentrirte Schwefelsäure. Diese Mischung wirkt in der Kälte nicht ein, aber leicht bei etwas über 100°. Unter Entwicklung von schwefliger Säure und Stickoxyd verschwand der Geruch des Aethers rasch und als darauf mit Wasser verdünnt und ein Drittel der Flüssigkeit abdestillirt wurde, enthielt das Destillat Valeriansäure-Amyläther und eine Spur Valeriansäure. Die Reaction verläuft demnach nach der Gleichung:

$$2Є_5H_{11}NΘ_2 + H_2SΘ_4 = 2H_2Θ + SΘ_2 + 2NΘ + Є_5H_9(Є_5H_{11})Θ_2.$$

Concentrirte Jodwasserstoffsäure wirkt schon in der Kälte auf salpetrigsaures Amyl ein unter geringer Temperaturerhöhung und Abscheidung von Jod. Als der Aether tropfenweise in ein mässig erwärmtes Gemisch von Jodwasserstoffsäure und Phosphor eingetragen wurde, bildete sich Stickoxyd und Jodamyl. — Uebermangansaures Kali wirkt ebenfalls auf den Aether ein. Die Zersetzungsproducte wurden nicht untersucht.

# Notiz über die Einwirkung von salpetrigsaurem Kali auf salzsaures Triäthylamin.

Von W. Heintz.

In dieser Zeitschrift (N. F. 2, 513) hat Geuther einige Angaben von mir über die Art der Einwirkung obiger zwei Körper auf einander in einer Weise besprochen, die zu Missverständnissen führen könnte.

Ich habe in meinem Aufsatze „Ueber die Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Glycolamidsäuren" (Ann. Ch. Pharm. 138, 315 und diese Zeitschr. N. F. 2, 466) behauptet, dass reines Triäthylaminsalz durch Kochen mit salpetrigsaurem Kali (natürlich in wässriger Lösung) im Wesentlichen unverändert bleibt, und daraus (ebenda S. 321) geschlossen, dass mit Hülfe des salpetrigsauren Kalis das Triäthylamin von dem Diäthylamin leicht getrennt werden könne.

Geuther sagt (l. c.), er habe die Heintz'sche Entdeckung, dass reines Triäthylaminsalz durch Kochen mit salpetrigsaurem Kali im Wesentlichen unverändert bleibt, nur mit Verwunderung zu lesen vermocht.

Hierauf fährt Geuther fort: „die folgenden Versuche . . . . . zeigen" u. s. w.

Nach dieser Fassung sollte man nun meinen, die nun folgenden, aus den von Geuther neuerdings angestellten Versuchen gezogenen Schlüsse müssten meiner Behauptung schnurstraks widersprechen, müssten Beweis geben, dass meine Angaben falsch seien, und die Behauptung von Geuther (Arch. Pharm. 123, 200) vollkommen sicher stellen, dass sich das Triäthylaminsalz gegen salpetrigs. Kali ganz wie das Diäthylaminsalz verhalte. Ein nicht sehr aufmerksamer Leser würde zu diesem Schlusse gelangen können, obgleich sich Geuther in seiner zweiten und dritten Schlussfolgerung, wie folgt, ausdrückt: „Die Versuche zeigen 2. dass in *concentrirter* Lösung das salzsaure Triäthylamin durch salpetrigsaures Kali *das nämliche Product* liefert, wie das salzsaure Diäthylamin, nämlich Nitrosodiäthylin, sich also so verhält, wie Dr. W. Schultze beobachtet hat, dass in verdünnter Lösung dagegen nur geringe Zersetzung eintritt, und 3. dass bei dieser Behandlung das Triäthylamin vollständig verschwindet."

Zur Aufklärung der Sachlage möge Folgendes dienen:

Geuther sagt in dem oben citirten ältern Aufsatze (Arch. Pharm. [2] 123, 200) wörtlich: „der Verlauf der „Reaction" (bei Einwirkung von salpetrigsaurem Kali auf salzsaures Triäthylamin) war ganz so, wie ich es früher bei dem Diäthylaminsalz (Ann. Ch. Pharm. 128, 151) beobachtet habe." An der citirten Stelle drückt sich Geuther aber, wie folgt, aus: „Erst beim Erwärmen (einer Mischung einer „ziemlich concentrirten Lösung von salzsaurem Diäthylamin" „mit einer concentrirten Lösung neutralen salpetrigsauren Kalis") beginnt die Stickgasentwicklung, welche durch die sich bei der Reaction ent-

wickelde Wärme immer bedeutender wird, so dass der Kolben zeitweilig in kaltes Wasser gesetzt werden muss . . . . . In der Vorlage sammelt sich allmälig eine gelb gefärbte wässrige Lösung des Nitrosodiäthylins, auf welcher der Ueberschuss ölförmig schwimmt."

Ganz anders lautet seine Beschreibung des Vorgangs bei Einwirkung des salpetrigsauren Kalis auf salzsaures Triäthylamin, welche er neuerdings giebt. Es heisst da (diese Zeitschr. N. F. 2, 515): „In der Kälte keine Einwirkung, beim Kochen wird, ohne dass ölige Tropfen erscheinen, ein sich allmälig schwach gelb färbendes und den Geruch nach Nitrosodiäthylin in geringem Grade besitzendes Destillat erhalten. Je weiter die Destillation fortschreitet, desto deutlicher der Geruch, bis, bei beginnender Ausscheidung von Chlorkalium im Kölbchen, dauernd ölige Tropfen von Nitrosodiäthylin erscheinen."

Hiermit ist constatirt, dass die frühere Angabe von Geuther, die Reaction bei Einwirkung von salpetrigsaurem Kali auf Triäthylaminsalz verlaufe ganz gleich, wie die auf Diäthylaminsalz, irrig ist. Diese irrige Angabe veranlasste mich, bei meinen Versuchen mit Triäthylamin, es nie zur Salzausscheidung kommen zu lassen, um eine etwaige normale Zersetzung bei zu starker Concentration und damit Ueberhitzung der Mischung zu vermeiden und unter diesen Umständen sind meine Angaben vollkommen richtig. Von dem Triäthylaminsalz wird nur sehr wenig verändert, das Diäthylamin dagegen ganz in das Destillat übergeführt. Die von mir angegebene Methode zur Trennung und Reindarstellung des Di- und Triäthylamins ist also durchaus brauchbar. Man hat nur die Vorsicht anzuwenden, die kochende Mischung nicht bis zur Abscheidung von Chlorkalium einzudampfen, wodurch, wie Geuther's Versuche lehren, ein bedeutender Verlust eintreten würde.

Geuther's Versuchen verdanken wir die Kenntniss der Thatsache, dass Triäthylaminsalz beim Einkochen mit salpetrigsaurem Kali *bis zur Bräunung* vollkommen zersetzt, aber nur zum Theil in Nitrosodiäthylin übergeführt wird.

In Betreff der ersten Schlussfolgerung aus Geuther's neuen Versuchen (diese Zeitschr. N. F. 2, 514), wonach das von ihm durch fractionirte Destillation gereinigte Triäthylamin frei war von Diäthylamin, will ich gern zugeben, dass ich im Irrthum war, wenn ich das Gegentheil vermuthete. Hätte ich gewagt, das anzunehmen, was nun durch Geuther's eigene Angaben constatirt ist, dass ihm nämlich die Verschiedenheit des Verlaufs der Einwirkung des salpetrigsauren Kalis auf Di- und Triäthylaminsalz entgangen war, so hätte ich freilich in diesen Irrthum nicht verfallen können.

Halle, den 26. September 1866.

**Ueber den Allyl-Aethyläther.** Von A. Oppenheim. Dieser Aether, welcher sich nach Morkownikoff (diese Zeitschr. N. F. 1, 554) mit 2 Atomen Brom direct vereinigt, wird durch Natriumamalgam nicht angegriffen. Er wurde zuerst auf Wasser schwimmend, dann in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam behandelt, aber in beiden Fällen war der Aether nach 15 Tagen noch ganz unverändert geblieben. Eine concentrirte Lösung von Jodwasserstoffsäure erhitzt sich in Berührung mit dem Aether und verwandelt ihn in Jodallyl, Jodäthyl und Wasser:

$$\left.\begin{matrix}C_3H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + 2HJ = C_3H_5J + C_2H_5J + H_2O$$

(Bull. soc. chim. 6, 6 Juillet 1866.)

---

**Spectralia.** Von J. Müller. Der Verf. zeigt, dass das Absorptionsspectrum des übermangansauren Kalis keineswegs die Umkehrung des Manganspectrums ist, wie Simmler (Pogg. Ann. 115, 431) angiebt.

(Pog. Ann. 128, 335.)

---

**Die Zusammensetzung und Krystallgestalt eines Doppelsalzes von selensaurem Kali und selensaurem Cadmiumoxyd.** Von C. v Hauer. Die wasserhellen, luftbeständigen Krystalle sind nach der Form: $KaO.SeO_3 + CdO.SeO_3 + 2$ aq. zusammengesetzt, und gehören dem triklinischen Systeme an. Das Salz erscheint mit demselben Wassergehalt, ob es bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur anschiesst. Einige analog zusammengesetzte und damit isomorphe schwefelsaure Salze bilden sich erst bei einer Temperatur von über 40° C. Es wiederholt sich somit hier eine bereits mehrfach beobachtete Erscheinung, dass nämlich die Selensäure mit Oxyden bei niedriger Temperatur an Wasser arme Hydrate bildet, deren Analoga mit Schwefelsäure nur bei höherer Temperatur entstehen.

(Sitzungsber. d. Akad. z. Wien. 1866, 161.)

---

**Die Sauerstoffaufnahme der Zinnbleilegirungen.** Von Bolley und Crinsoz. Es zeigte sich beim Schmelzen der Legirungen dieser Metalle, dass stets das Zinn mehr der Oxydation unterliegt als das Blei.

(Schweiz. polyt. Zeitschr. 11, 9. 1866.)

---

**Chlormagnesia** (unterchlorigsaure Bittererde) **als Bleichmittel.** Von Bolley und Jokisch. Vergleichende Versuche zeigten, dass dieses Salz stärker bleichend wirkt und sich leichter zersetzt als der Chlorkalk und weniger zerstörend wirkt als der Chlorkalk durch seinen Kalkgehalt.

(Schweiz. polyt. Zeitschr. 11, 9. 1866.)

---

**Ein gelber krystallinischer Farbstoff aus Indigo.** Von Bolley und Crinsoz. Diese Verbindung lässt sich durch Erwärmen aus dem rohen oder zur Prüfung nach Ullgren mit Weingeist und Kali behandelten Bengalindigo verflüchtigen. Sie besteht aus goldgelben, bei ungefähr 130° flüchtigen, in kaltem Wasser und Weingeist kaum, in kochendem wenig löslichen Nadeln. Die Lösungen sind weder sauer, noch alkalisch, aber die grüngelbe weingeistige Lösung wird durch Natronlauge (nicht Ammoniak) entfärbt. Die Nadeln lösen sich ferner in wässriger Natronlauge oder Salpetersäure mit gelber Farbe oder starker Schwefelsäure, Wasser fällt aus dieser Lösung nichts, auch Chromsäurelösung verändert sie nicht. Die Verbindung scheint keinen Stickstoff zu enthalten und unterscheidet sich von der gelben Verbindung, die Berzelius aus Indigo erhielt, dadurch, dass diese in starker Aetzlauge unlöslich ist und sich mit Salpetersäure roth färbt.

(Schweiz. polyt. Zeitschr. 11, 10. 1866.)

---

**Ueber die Malonsäure.** Von Carl Heintzel. Der Verf. hat die aus der Barbitursäure dargestellte Malonsäure untersucht, um zu entscheiden, ob diese mit der Säure von Dessaignes identisch ist. Die Barbitursäure wurde nach dem Verfahren von Finckh aus Alloxantin mit Schwefelsäure dargestellt und mit starker Kalilauge gekocht, bis nur noch ein schwacher Geruch nach Ammoniak zu bemerken war. Die rothe Flüssigkeit wurde darauf mit Essigsäure neutralisirt, mit Bleiessig ausgefällt, der ausgewaschene Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure vorsichtig zersetzt und das Filtrat zuerst im Wasserbade, dann im Exsiccator zur Krystallisation verdunstet. Sie krystallisirt gewöhnlich in dachziegelförmig übereinander gelagerten Blättchen, nur selten in grösseren prismatischen Tafeln. Die von Prof. Rammelsberg gemessenen Winkel gaben annähernd dieselben Werthe, wie die von Knop gemessenen Winkel der von Finkelstein (diese Zeitschr. N F. 1, 342) dargestellten Säure. Sie schmilzt bei 132° (die Säure von Dessaignes bei 140°), zersetzt sich in höherer Temperatur vollständig in Kohlensäure und Essigsäure, und ist sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Der Verf. hat aus dieser Säure das Baryumsalz, das Bleisalz und das Silbersalz dargestellt. Alle drei Salze haben vollständig die von Finkelstein beschriebenen Eigenschaften, so dass an der Identität der auf diese Weise erhaltenen Säure mit der aus der Aepfelsäure und der aus der Cyanessigsäure dargestellten nicht zu zweifeln ist. (Ann. Ch. Pharm. 139, 129.)

---

**Verhalten des Anisols gegen Jodwasserstoff.** Von Carl Graebe. Bei mehrstündigem Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 130—140° wird das Anisol zerlegt in Jodmethyl und Phenol.

$$C_6H_5(CH_3O) + HJ = C_6H_5(HO) + CH_3J.$$

Das Anisol reiht sich, diesem Verhalten nach, mehr den Methoxysäuren als den Aethern der Fettreihe an. Bei sehr hoher Temperatur bewirkt concentrirte Salzsäure eine analoge Zersetzung. (Vergl. diese Zeitschr. N. F. 2, 472 u. 507.) (Ann Ch. Pharm. 139, 149.)

---

**Ueber eine neue Reihe von Kohlenwasserstoffen.** Von Carl Schorlemmer. Im Anschluss an seine frühere Mittheilung (diese Zeitschr. N. F. 2, 50) erwähnt der Verf. jetzt, dass in den flüchtigsten Oelen, welche durch Destillation der Bogheadkohle bei niederer Temperatur erhalten werden, Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe $C_nH_{2n-2}$ in grosser Menge enthalten zu sein scheinen, aber auch in gewöhnlicher Steinkohlennaphta, welche hauptsächlich aus den Benzohlkohlenwasserstoffen besteht, konnten die der Acetylenreihe nachgewiesen werden. Das Oel wurde wiederholt fractionirt und das constant bei 80—82° siedende, der Hauptmasse nach aus Benzol bestehende Product mit Brom versetzt, bis die Farbe desselben nicht mehr verschwand. Die entstandenen Bromide lassen sich nicht durch fractionirte Destillation vollständig vom Benzol befreien, da sie sich schon unter 100° zersetzen. Die grösste Menge des Benzols wurde deshalb bei möglichst niedriger Temperatur entfernt und die zurückbleibenden Bromide mit Natrium zersetzt. Die so erhaltenen Kohlenwasserstoffe wurden wieder mit Brom behandelt und dann der Destillation unterworfen. Nachdem das Benzol überdestillirt war, stieg die Temperatur rasch auf 200° und der Rückstand destillirte bis 220° unter schwacher Bromwasserstoffentwicklung über. Dies Destillat ist ein Gemisch mehrerer Bromide, wahrscheinlich $C_6H_{12}Br_2$, $C_7H_{14}Br_2$ und $C_6H_{10}Br_2$. Letzteres bildet den Hauptbestandtheil; setzt man nämlich einen Ueberschuss von Brom zu, so erwärmt sich die Flüssigkeit und beim Erkalten scheiden sich farblose nadelförmige Krystalle ab, deren Menge einige Tage lang zunimmt, so dass zuletzt das Ganze einen Krystallbrei bildet. Durch Waschen mit kaltem und Umkrystallisiren aus heissem Alkohol wurden mehrere Zoll lange blendend weisse Nadeln erhalten, welche bei 112° schmelzen und bei 318° (corr.) ohne Zersetzung sieden. Die Zu-

sammensetzung derselben ist $C_6H_{10}Br_4$. Das durch blosse fractionirte Destillation aus Steinkohlentheer erhaltene Benzol enthält eine ziemlich beträchtliche Menge des Kohlenwasserstoffs $C_6H_{10}$[1]), welcher wahrscheinlich identisch mit dem von Caventou beschriebenen Hexoylen ist, das bei 80—85° siedet. Derselbe haftet dem Benzol hartnäckig an und lässt sich weder durch wiederholtes Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure, noch durch wiederholtes Gefrierenlassen und Abpressen des flüssigen Theils vollständig entfernen, wohl aber gelingt dies durch Zusatz einiger Tropfen Brom, Entfernung des Bromüberschusses mit Aetzkali und Rectificiren. (Ann. Ch. Pharm. 139, 244.)

**Ueber Chrysamminsäure-Aether.** Von John Stenhouse. Durch Auflösen von reiner Chrysaminsäure in einem nicht zu grossen Ueberschuss von Soda wird zuerst das Natriumsalz dargestellt, dieses durch Umkrystallisiren gereinigt, dann in 50 Thl. warmem Wasser gelöst, mit einem kleinen Ueberschuss von salpetersaurem Silber versetzt und das gefällte Silbersalz ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Dieses Salz wird darauf in einem Kolben mit langem Kühlrohr mit 5 Mal seinem Gewicht trocknem Jodäthyl 10—15 Minuten auf dem Wasserbade digerirt, dann das überschüssige Jodäthyl abdestillirt und aus dem Rückstande der Aether mit Benzol ausgezogen. Beim Erkalten scheidet er sich in harten dunkelbraunen Krystallen ab. Diese werden fein gepulvert und 4—5 Mal aus Benzol umkrystallisirt, bis sie eine hellgelbe Farbe annehmen. Bei allen diesen Operationen muss jede Feuchtigkeit sorfältig abgehalten werden, da sonst ein Theil des Aethers sich zersetzt und die Reinigung sehr erschwert wird.

Der reine Chrysamminsäure-Aether krystallisirt aus Weingeist, worin er nicht sehr leicht löslich ist, in harten blassrothen Nadeln, aus Benzol, worin er ziemlich löslich ist, in harten gelben Prismen. Er ist fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff und nur wenig löslich in Aether. In einer Röhre erhitzt, schmilzt er, aber zu gleicher Zeit wird er auch schon zersetzt. Auf dem Platinblech verbrennt er ohne Verpuffung. Die Analyse ergab die Formel $\left.\begin{matrix}C_7HN_2O_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$. (Chem. Soc. J. [2] 4, 324.)

**Ueber krystallisirtes dreibasisch essigsaures Blei, Bleioxydhydrat und wasserfreies Bleioxyd.** Von Payen. Zur Darstellung dieser Verbindungen ist vor allen Dingen ein sehr reines, namentlich von Carbonat freies Ammoniak erforderlich.

1. *Dreibasisch-essigsaures Blei.* In 100 Vol. siedenden Wassers giesst man 100 Vol. einer bei 30° gesättigten Lösung von neutralem essigsaurem Blei, fügt ein Gemisch von 80 Vol. Wasser von 60° mit 20 Vol. Ammoniak hinzu und verschliesst sofort den Kolben. Beim Erkalten bilden sich Krystalle, anfänglich an den Wänden und am Boden des Gefässes, später mitten in der Flüssigkeit. Es sind Gruppen von nadelförmigen Prismen, die von einem gemeinschaftlichen Centrum auslaufen und so weisse, atlasglänzende Strahlenbüschel bilden. Mit reinem Wasser gewaschen haben sie die Zusammensetzung $3PbO,C_4H_3O_3,HO$[2]).

2. *Krystallisirtes Bleioxydhydrat.* Zu 100 Vol. einer bei 15—16° gesättigten wässrigen Lösung von dreibasisch essigsaurem Blei fügt man 50 Vol. ausgekochten und darauf erkalteten Wassers und setzt unter Umschütteln 20 Vol. Ammoniak, verdünnt mit 30 Vol. Wasser, hinzu. Man über-

1) Dieses ist jedenfalls nicht immer der Fall. Das von mir in so grosser Menge verbrauchte Benzol wurde nur durch lange fortgesetzte fractionirte Destillation aus dem gereinigten Steinkohlentheeröl abgeschieden, aber es lieferte mit Brom stets, ausser unzersetztem Benzol, gleich fast reines Monobrombenzol. Höher siedende Bromverbindungen bildeten sich entweder gar nicht oder doch nur in äusserst geringer Menge. F.

2) C = 6, O = 8.

lässt dann das Ganze in einem gut verschlossenen Gefäss bei 20—25° der Ruhe. Nach einigen Stunden bilden sich an den Wänden des Gefässes octaëdrische Krystalle, deren Refractionsvermögen so gross ist, dass sie im Sonnenlichte und künstlichen Lichte in den Farben des Spectrums glänzen. Diese Krystalle sind dreibasisches Bleioxydhydrat 3PbO,HO.

3. *Krystallisirtes wasserfreies Bleioxyd.* Zu 100 Vol. der bei 15—16° gesättigten Lösung von dreibasisch essigsaurem Blei fügt man 50 Vol. Wasser, erhält das Gemisch einige Augenblicke im Sieden, bringt es in einen Kolben, der mit Wasser von 100° umgeben ist und setzt 30 Vol. Ammoniak, verdünnt mit 20 Vol. über 80° warmen Wassers hinzu. Nach einer Minute bemerkt man in der Flüssigkeit eine Art von Regen gelblicher, rhomboëdaler Krystallblättchen, die sich allmälig mit einem ihrer spitzen Winkel zu runden, strahlig concentrirten Gruppen vereinigen. Diese glänzenden, durchscheinenden Blättchen sind wasserfreies Bleioxyd. Beim Erkalten der Lösung setzen sich an den Gefässwänden einige feine Krystalle von dreibasischem Bleioxydhydrat ab. (Ann. ch. phys. Juillet 1866, 302.)

---

**Ueber das Magnesium, seine Wirkung auf Metallsalzlösungen und seine Anwendung bei toxicologischen Untersuchungen.** Von Z. Roussin. Aus schwach angesäuerten Lösungen von Eisen, Zink, Kobalt und Nickel scheidet reines Magnesium die Metalle unter Wasserstoffentwicklung ab. Nach dem Auswaschen und Zusammendrücken nehmen sie einen grossen Metallglanz an, das Eisen, Kobalt und Nickel sind sehr magnetisch, das Zink bildet eine schwammige Masse, die beim geringsten Druck glänzend wird. Ebenso fällt Magnesium: Silber, Gold, Platin, Wismuth, Zinn, Quecksilber, Kupfer, Blei, Cadmium und Thallium. Aluminium wird nicht gefällt. Chrom- und Mangansalze geben Niederschläge, die Oxyde zu sein scheinen [1]). Arsen und Antimon werden nicht gefällt, sie verbinden sich mit dem freiwerdenden Wasserstoff und entweichen gasförmig. Das Wasser wird durch Magnesium sehr leicht zersetzt. Es genügt der Zusatz von sehr wenig Kochsalz oder Salmiak oder irgend einer Säure. Ersetzt man bei der gewöhnlichen Batterie das Zink durch Magnesium, so erhält man einen sehr kräftigen Strom. — Der Verf. macht darauf aufmerksam, dass diese Eigenschaften des Magnesiums dasselbe sehr geeignet zur Abscheidung der Metalle bei Vergiftungsfällen macht. Die sauren Auszüge der zu untersuchenden organischen Substanzen werden im Wasserbade zur Syrupconsistenz verdunstet, der Rückstand auf 125° erhitzt, in einer kleinen Menge destillirten Wassers wieder gelöst und filtrirt. Diese Lösung bringt man in einen kleinen Marsch'schen Apparat, fügt etwas angesäuertes Wasser und einige Gramm Magnesium in Blättern hinzu. Der sich entwickelnde Wasserstoff wird wie gewöhnlich auf Arsen und Antimon untersucht. Die andern etwa vorhandenen Metalle werden durch längere Einwirkung des Magnesiums vollständig als Flocken, Pulver oder Schwamm ausgefällt. Wenn neue Magnesiumblättchen zu der stets sauer gehaltenen Flüssigkeit beim Auflösen ihren Metallglanz behalten, ist die Einwirkung beendigt. Man filtrirt, wäscht aus und untersucht die Metalle auf gewöhnliche Weise. Die abfiltrirte Flüssigkeit darf mit Schwefelwasserstoff keinen Niederschlag geben. Das angewandte Magnesium darf kein Silicium enthalten, weil sich sonst in der glühenden Glasröhre auch Silicium abscheidet und dies für Arsen oder Antimon gehalten werden kann. Der dunkelbraune Siliciumspiegel verschwindet indess nicht beim Behandeln mit Salpetersäure, Königswasser oder einem unterchlorigsaurem Salz. (J. pharm. 3. Juin 1866, 413.)

1) Natriumamalgam verwandelt sich beim Schütteln mit angesäuerten Chrom- und Manganlösungen in Chrom- und Manganamalgam, welche ausgewaschen und im Wasserstrom destillirt, die reinen Metalle schwammförmig zurücklassen. Das Manganamalgam ist breiförmig und krystallinisch, das Chromamalgam flüssiger und bei gewöhnlicher Temperatur weniger veränderlich.

---

# Untersuchungen über die phosphorsauren Kalksalze und die Löslichkeit des Tricalciumphosphats.

Von Robert Warington.

(Chem. Soc. J. 4, 296.)

I. Giesst man eine Lösung von gewöhnlichem Natronphosphat langsam in reines Chlorcalcium, so verschwindet die anfänglich entstehende Trübung beim Schütteln wieder, wird aber bei weiterem Zusatz bleibend und die Lösung wird zugleich deutlich sauer. Beim Stehen wird der Niederschlag deutlich krystallinisch und bildet mikroskopische rhombische Prismen. Das Chlorcalcium war stets im Ueberschuss vorhanden. Das ausgewaschene und geglühte Salz war $2CaOP_2O_5$, enthielt aber einen Ueberschuss von mehr als 1 Proc. $CaO$.

II. Wird umgekehrt Chlorcalcium in überschüssiges Natronphosphat gegossen, so wird die anfangs alkalische Flüssigkeit allmälig neutral und dann deutlich sauer. So lange die Flüssigkeit alkalisch oder neutral bleibt, hat der Niederschlag nach dem Glühen die Zusammensetzung $8CaO\,3P_2O_5$. Trennt man aber, sobald die Lösung sauer wird, den Niederschlag von der Flüssigkeit und versetzt die letztere mit mehr Chlorcalcium, so fällt ein sehr krystallinischer Niederschlag, der geglüht $2CaOP_2O_5$ ist. Im Vacuum getrocknet hat das Salz die Zusammensetzung $Ca_2H_2P_2O_8,4H_2O$, bei $100^0$ verliert es weniger als 1 Aeq. Wasser. Mit sehr empfindlichem Lackmuspapier geprüft zeigt es feucht eine schwach saure Reaction, und wird es mit Wasser gekocht, so nimmt dieses eine stark saure Reaction an, indem nach Boedecker das zweibasische Salz sich in ein- und dreibasisches zersetzt. Wird das frisch bereitete und ausgewaschene Salz mit einer Lösung von phosphorsaurem Natron behandelt, so verliert es das krystallinische Aussehen und geht in das Octotriphosphat ($8CaO3P_2O_5$) über.

III. Wird die salzsaure Lösung des Dicalciumphosphats in Ammoniak gegossen, so geht es in Octotriphosphat über. Dieses wird durch abermalige Behandlung in derselben Weise nicht verändert. Das im Vacuum getrocknete Octotriphosphat hat die Zusammensetzung $Ca_8H_2P_6O_{24},4H_2O$, wird es mehrere Tage auf $100^0$ erhitzt, so verliert es $2H_2O$. Es ist neutral oder äusserst schwach sauer gegen Lackmuspapier, beim Kochen mit Wasser wird die Lösung stark sauer.

IV. Das Tricalciumphosphat wird erhalten durch Ausfällen von Chlorcalcium mit Trinatriumphosphat, oder durch Hinzufügen von Dinatriumphosphat, welches genau mit 1 Aeq. Ammoniak versetzt ist zu Chlorcalcium, oder einfacher durch Fällen einer mit überschüssigem Ammoniak versetzten Lösung von Dinatriumphosphat mit weniger Chlorcalcium als zur Ausfällung der ganzen Phosphorsäure erforderlich ist. Das im Vacuum getrocknete Salz ist $Ca_3P_2O_8,2H_2O$, es verliert bei $100^0$ weniger als 1 Aeq. Wasser. Es verhält sich neutral

gegen Lackmuspapier, giebt aber beim Kochen mit Wasser eine deutlich saure Lösung. Wird Essigsäure oder Salzsäure auf das feuchte Salz in solcher Quantität gegossen, dass ein kleiner Theil des Salzes ungelöst bleibt, so giebt die filtrirte Lösung Krystalle von Dicalciumphosphat, während der ungelöste Rückstand ebenfalls in dieses Salz übergeht und beim Stehen krystallinisch wird. Die Krystalle werden grösser, wenn Essigsäure angewandt wird.

Der Verf. hat die Löslichkeit des Tricalciumphosphats in Wasser mit Kohlensäure gesättigtem Wasser und in Salmiaklösung bestimmt und gleichzeitig Versuche über die Löslichheit des kohlensauren Kalks angestellt. Die folgende Tabelle enthält die erhaltenen Resultate.

| Fester Körper | Lösungsmittel | Druck in Zollen | Temperatur | Theile von Flüssigkeit die 1 Th. Tricalciumphosphat oder 1 Th. Calciumcarbonat enthalten. |
|---|---|---|---|---|
| Tricalciumphosphat | Siedendes Wasser | — | 7° | 89,449 |
| " | 1% $NH_4Cl$ in siedendem Wasser | — | 10° | 19,629 |
| " | 10% $NH_4Cl$ in siedendem Wasser | — | 17° | 4,325 |
| " | mit $CO_2$ gesättigtes Wasser | 29,535 | 10° | 1,789 |
| " | 1% $NH_4Cl$ in mit $CO_2$ gesättigtem Wasser | 29,348 | 12° | 1,352 |
| Tricalciumphosphat bei Gegenwart von $CaCO_3$ | mit $CO_2$ gesättigtes Wasser | 29,776 | 21° | 42,314 |
| " | 1% $NH_4Cl$ in mit $CO_2$ gesättigtem Wasser | 29,378 | 16° | 18,552 |
| — — — | — — — — | — | — | — |
| Calciumcarbonat | mit $CO_2$ gesättigtes Wasser | 29,463 | 21° | 1,016 |
| " | 1% $NH_4Cl$ in mit $CO_2$ gesättigtem Wasser | 29,425 | 13° | 0,950 |

Um den Einfluss von Eisenoxydhydrat und Thonerdehydrat auf die Löslichkeit des Tricalciumphosphats zu bestimmen, brachte der Verf. Lösungen des Salzes in mit Kohlensäure gesättigtem Wasser von bekanntem Gehalt mit den Oxydhydraten zusammen. In beiden Fällen wurde das Phosphat fast vollständig zersetzt, das Eisenoxyd absorbirte 95,7 Proc., die Thonerde 96,8 Proc. der Phosphorsäure, während der Kalk als kohlensaures Salz gelöst blieb. Der Verf. glaubt, dass hierauf die grosse Absorptionsfähigkeit der Ackererde für Phosphorsäure zurückzuführen sei. [1])

1) Vergl. diese Zeitschr. N. F. 2, 545.

# Ueber die Nitroprusside.

Von Edward Ash Hadow.

(Chem. Soc. J. [2] 4, 341.)

Um zu untersuchen, durch welches Oxyd des Stickstoffs das KCy des rothen Blutlaugensalzes bei der Bildung der Nitroprusside ersetzt werde, liess der Verf. zuerst reines Stickoxydgas auf eine ungesäuerte Lösung von rothem Blutlaugensalz einwirken. Es entstand keine Spur von Nitroprussid, aber die Bildung desselben trat sofort ein, als statt Stickoxyd das Gas angewandt wurde, welches bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Stärke entsteht[1]. — Wird eine Lösung von rothem Blutlaugensalz mit Quecksilberlösung und Essigsäure vermischt, dann ein salpetrigsaures Salz hinzugefügt und das Ganze einige Stunden stehen gelassen, so enthält die Lösung Nitroprussid in grosser Menge. — Fügt man endlich zu der Lösung eines reinen Nitroprussids Kalilauge und etwas Blausäure und erwärmt, so wird die Lösung erst tief, dann blass gelb und enthält nun rothes Blutlaugensalz und viel salpetrigsaures Kali. Nach diesen Versuchen hält der Verf. es für unzweifelhaft, dass in den Nitroprussiden das eine Atom KCy nicht durch $NO_2$[2], sondern durch $NO_3$ ersetzt sei, dass die allgemein angenommene Formel $Fe_2Cy_5(NO_2)K_2$ unrichtig und die wirkliche Zusammensetzung durch die Formel $Fe_2Cy_5(NO_3)K_2$ ausgedrückt sei. Auch Playfairs' Analyse der Natriumverbindung scheint besser für die letztere Formel zu passen.

Zur Darstellung des Nitroprussidnatriums im Grossen empfiehlt der Verf. folgende Methode. Concentrirte Natronlauge wird vollständig gesättigt mit den Dämpfen aus Stärke und Salpetersäure und in dieser Lösung der Gehalt an salpetrigsaurem Natron mit Chamäleonlösung bestimmt. Dann bereitet man eine Mischung von:

| | | | |
|---|---|---|---|
| A | Ferridcyankalium | 332 Gr. | in ½ Pinte siedenden Wassers. |
| | Essigsäure . . . | 800 „ | |
| B | Sublimat . . . . . | 164 „ | verdünnt zu ½ Pinte mit kaltem Wasser. |
| | salpetrigs. Natron | 80 „ | |

Die kalte Lösung B wird in die heisse A gegossen. Anfänglich wird in die Mischung trübe, aber bald ganz durchsichtig. Sie wird einige Stunden auf 140° (F.?) erwärmt und, wenn es nöthig ist, von Zeit zu Zeit noch etwas salpetrigsaures Natron und Essigsäure hinzugefügt, bis das Ferridcyankalium ganz verschwunden ist. Dann wird eingedampft, bis die Masse beim Erkalten zu einer dicken Paste erstarrt. Die richtige Concentration ist erreicht, wenn die Masse beim Pressen durch Leinen einen hellen Syrup, hauptsächlich aus essigsaurem Kali

1) Dass bei der Einwirkung von Untersalpetersäure Nitroprussid entsteht, hat schon Bunge (diese Zeitschr. N. F. 2, 82) gezeigt. F.
2) O = 8.

bestehend, liefert. Die perlartig aussehende, von essigsaurem Kali möglichst befreite Masse muss wieder in so viel siedendem Wasser gelöst werden, dass sich beim Erkalten eine grosse Menge von Cyanquecksilber frei von Nitroprussidkrystallen abscheidet. Beim Pressen durch Leinen wird eine tief rothe Lösung von Nitroprussid erhalten, die beim Concentriren eine reichliche Ausbeute von Nitroprussidnatriumkrystallen liefert in einer Mutterlauge, die mehr oder weniger Cyanquecksilber in perlartigen Schuppen enthält. Diese können leicht entfernt werden, wenn man das Ganze durch ein mässig weites Haarsieb giebt. Die zurückbleibenden Prismen von Nitroprussidnatrium werden dann so lange mit der durchgelaufenen Flüssigkeit, aus der das Cyanquecksilber durch Absetzenlassen entfernt ist, abgewaschen, bis sie frei von Cyanquecksilber sind. Das hierbei als Nebenproduct gewonnene Cyanquecksilber kann zur Darstellung von Blausäure verwandt, oder durch Kochen mit Salzsäure wieder in Sublimat verwandelt und zu einer neuen Darstellung benutzt werden.

Schliesslich erwähnt der Verf. noch, dass die Nitroprusside nur mit Monosulfiden eine gute Reaction geben, dass die Reaction aber um so undeutlicher wird, je mehr Persulfid die Lösung enthält und je gelber sie ist. Erwärmt man jedoch eine solche gelbe Lösung mit der hinreichenden Menge Cyankalium, so tritt die schön carminrothe Reaction der Monosulfide auf.

---

## Ueber die Einwirkung des Chlors auf Sulfobenzid.[1])

Von Robert Otto.

Anknüpfend an die von H. Gericke gemachten Angaben[2]) habe ich gemeinschaftlich mit Herrn Stud. Ostrop, wie (diese Zeitschrift N. F. 2, 372) bereits mitgetheilt worden ist, das Verhalten des Sulfobenzids gegen Chlor unter verschiedenen Verhältnissen zum Gegenstande einer ausführlichen Untersuchung gemacht und theile in Folgendem in Kürze die Ergebnisse derselben mit.

Nach Gericke wird Sulfobenzid im zerstreuten Lichte bei gewöhnlicher Temperatur, schneller wenn das Sulfobenzid bis zu seinem Schmelzpuncte erhitzt oder wenn im directen Sonnenlichte operirt wird, in *Sulfobenzidbichlorür* $C_{12}H_{10}SO_2,Cl_4$, ein dickliches Oel übergeführt. Durch schnelles Erhitzen oder durch Einwirkung von weingeistigem Kali erhält man aus diesem Körper das *Bichlorsulfobenzid* ($C_{12}H_{10}SO_2$, $Cl_4$ — $2HCl = C_{12}H_8Cl_2SO_2$) in weissen, in Alkohol und Aether löslichen, bei 152° schmelzenden mikroskopischen Nadeln, welche bei

1) C = 12; O = 16; S = 32.

2) Beiträge zur Kenntniss des Sulfobenzids, Inaug. Dissert. Göttingen 1866; auch Ann. Ch. Parm. 100, 207 und Limprichts Lehrb. d. organ. Chem. S. 796.

der Destillation mit weingeistigem Kali wieder Sulfobenzid liefern. Diese Angaben sollten näher geprüft, das Verhalten des Bichlorsulfobenzids gegen Natrium untersucht werden. Wie Fittig bekanntlich durch Einwirkung von Natrium auf Monochlorbenzol sein Diphenyl darstellte, so müsste man, falls dem Bichlorsulfobenzid die durch die Formel $\left\{\begin{matrix} C_6H_5Cl \\ SO_2 \\ C_6H_5Cl \end{matrix}\right.$ angedeutete Constitution zukäme, aus demselben durch Einwirkung von Natrium ein *Sulfodiphenylen* erhalten.

$$2C_6H_5Br + 2Na = 2NaBr + \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\}$$

Diphenyl.

$$\left.\begin{matrix} C_6H_4Cl \\ SO_2 \\ C_6H_4Cl \end{matrix}\right\} + 2Na = 2NaCl + \left.\begin{matrix} C_6H_4 \\ SO_2 \\ C_6H_4 \end{matrix}\right\}$$

Sulfodiphenylen

Unsere Versuche bestätigen die Angaben G.'s in keiner Hinsicht. Es war nicht möglich die von G. beschriebenen Verbindungen zu erhalten.

*Einwirkung von Chlor auf Sulfobenzid bei höherer Temperatur und im zerstreuten Lichte.* Bei gewöhnlicher Temperatur äussert Chlor im zerstreuten Lichte keine Wirkung auf Sulfobenzid, bei höherer Temperatur (120—130°) zerfällt es unter dessen Einflüssen in Chlorbenzol und Sulfobenzolchlorür nach Gleichung $(C_6H_5)_2SO_2 + 2Cl = C_6H_5Cl + C_6H_5ClSO_2$. In analoger Weise geht die Zersetzung durch $PCl_5$ vor sich, wie der Eine von uns früher (diese Zeitschr. N. F. 1, 428; Ann. Ch. Pharm. 134, 154) beschrieben hat. Chlorbenzol und Sulfobenzolchlorür wurden durch Destillation von einander getrennt. Man könnte annehmen, das bei der Einwirkung von Cl aus dem Sulfobenzid resultirende Gemisch von gleichen Melecülen $C_6H_5Cl$ und $C_6H_5Cl SO_2$ sei eine *einzige* chemische Verbindung $= C_{12}H_{10}Cl_2SO_2$ und zerfielen beim Erhitzen in Chlorbenzol und Sulfobenzolchlorür. Dagegen spricht aber der Umstand, dass das nicht destillirte Product durch weingeistiges Kali in Chlorbenzol und sulfobenzolsaures Kalium zerlegt wird.

*Einwirkung von Chlor auf Sulfobenzid bei gewöhnlicher Temperatur und im directen Sonnenlichte.* Im directen Sonnenlichte wirkt Chlor schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Sulfobenzid ein; dabei entsteht unter bedeutender Wärmeentwicklung ein dickes Oel von eigenthümlichem aromatischen, im verdünnten Zustande hingegen modrigen Geruche, in welchem nur kleine Mengen O und S enthalten sind. Aus der Zusammensetzung desselben lässt sich keine bestimmte Formel ableiten; diese, sowie die unter Einwirkung von Kali aus demselben darzustellenden Producte deuten darauf hin, dass man in ihm nicht eine einzige chemische Verbindung vor sich hat. Bei fortge-

setzter Einwirkung des Chlors bilden sich in ihm reichliche Mengen von Krystallen, aus deren Zusammensetzung sich die Formel $C_6H_5Cl_7$ ableitet.

Wir denken uns den Verlauf der Reaction in folgender Weise: Zunächst findet unter der Einwirkung des Chlors eine Spaltung des Sulfobenzids im Monochlorbenzol und Sulfobenzolchlorür statt; wirken auf das Monochlorbenzol weitere Mengen von Cl molecularisch ein, so werden Körper von der Zusammensetzung $C_6H_5Cl_3$, $C_6H_5Cl_5$ und $C_6H_5Cl_7$ entstehen müssen, von welchen der letztere unter den Zersetzungsproducten direct nachgewiesen ist. Dieselbe Reihe von Producten muss auch das Sulfobenzolchlorür liefern, wenn an die Stelle des austretenden $SO_2$ eine äquivalente Menge Cl tritt und dann weitere Addition von Cl, immer molecularisch, statt hat. Wirkt nun endlich auf diese Verbindungen das Cl zugleich *substituirend* ein, so muss in Folge dieser, neben und nach einander verlaufenden Substitutions- und Additionsprocesse eine Fülle von Verbindungen entstehen, welche in dem öligen Producte enthalten sind. Wenn auch der Schwefelgehalt desselben noch 2.8% betrug, ein zweites Mal 1.8% so unterliegt es keinem Zweifel, dass bei fortgesetzter Einwirkung des Cl auch dieser noch ausgetrieben sein würde. Denn in dem Augenblicke, in welchem die Operation unterbrochen wurde, konnte in dem zum Auffangen der austretenden Schwefelverbindung vorgelegten Waschwasser noch deutlich Schwefelsäure nachgewiesen werden. Der Rückhalt des Oeles an S und O rührt wahrscheinlich von einer geringen Beimengung unzersetzten Sulfobenzids her. Wahrscheinlich tritt die Atomgruppe $SO_2$ mit Cl verbunden als $SO_2Cl_2$ Sulfurylchlorür aus; eine Isolirung desselben wurde nicht versucht.

Der Grund der Abweichung dieser Resultate von denen Gerickes ist mit Bestimmtheit nicht auszumitteln. G. stellte seine Versuche nur in sehr kleinem Maasstabe an; eine Angabe der analytischen Belege für das Bichlorsulfobenzid fehlt; das bei der Einwirkung von Chlor auf geschmolzenes Sulfobenzid im zerstreuten Lichte sich bildende *Gemisch* gleicher Molecüle von $C_6H_5Cl$ und $C_6H_5ClSO_2$ wurde für eine einzige *chemische Verbindung*, für Sulfobenzidbichlorür = $C_{12}H_8Cl_2SO_2$ gehalten und analysirt. Wie G. in diesem Gemische 40.3% C, 3.1% H und 37.2% Cl finden konnte, bleibt dann immer noch räthselhaft, denn ein solches enthält 49.8% C, 3.5% H, 24.5% Cl und 11.1% S! Bichlorsulfobenzid enthält 50.2% C, 2.8% H, 24.7% Cl und 11.2% S, da sich die Formel desselben nur um 2H von jenem Gemische ($C_6H_5Cl + C_6H_5ClSO_2 = C_{12}H_{10}Cl_2SO_2$) unterscheidet. Sollte da vielleicht eine Verwechselung der Analysen stattgefunden haben?!

*Die Verbindung* $C_6H_5Cl_7$ bildet kleine glasglänzende quadratische Prismen, von eigenthümlichen terpentinartigen Geruche, nicht in Wasser und Aether, schwer in heissem Alkohol löslich, bei 255—257° (unc.) schmelzend, welche unzersetzt sublimirbar sind und durch weingeistiges Kali unter Bildung von KaCl zersetzt werden.

*Bei der Zersetzung des ölförmigen Products mit weingeistigem Kali* wurden verschiedene *Chlorsubstitute des Benzols* erhalten.

1. Der zwischen 120 und 240° siedende Antheil bestand aus einem Gemische von *Mono-*, *Di-* und *Trichlorbenzol*. Eine Isolirung der einzelnen Substitute wurde nicht unternommen.

2. Aus dem zwischen 250 und 260° siedenden wurde *Tetrachlorbenzol* erhalten, als ein bei 33° schmelzender, in Alkohol und Aether, nicht in Wasser löslicher, in schönen Prismen krystallisirender Körper, welcher einen eigenthümlichen, den Blüthen der rosa canina ähnlichen Geruch besitzt. Dieses Substitut ist mit dem neuerdings von Jungfleisch beschriebenen (d. Zeitschr. N. F. 1, 672 u. 2, 221; Compt. rend. 62, 635) und bei 139° schmelzenden $C_6H_2Cl_4$ *nicht* identisch.

3. Aus dem über 260° siedenden liess sich *Pentachlorbenzol* gewinnen. Dasselbe ist auch in dem bei der Zersetzung des rohen Oeles mit weingeistigem Kali sich bildenden Niederschlage neben Chlorkalium enthalten. Das Pentachlorbenzol bildet feine farblose, geruchlose Nadeln, in Wasser unlöslich, so gut wie unlöslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht in heissem. Der Schmelzpunct des schon weit unterhalb dieses sublimirenden Körpers war schlecht zu beobachten. Bei 170° wird er teigig und ist bei 215—220° vollständig geschmolzen. Das ebenfalls von Jungfleisch beschriebene $C_6HCl_5$ schmilzt bei 69°. Aus der Mutterlauge unseres Substitutes erhielten wir Krystalle, welche im Aeusseren, in ihren Eigenschaften und der Zusammensetzung mit dem bei 215—220° schmelzenden übereinkamen, sich aber durch ihre leichtere Löslichkeit und ihren niedrigeren Schmelzpunct von diesem unterschieden. Der Schmelzpunct der nur in sehr kleiner Menge vorliegenden Verbindung schwankte zwischen 79 und 85°; vielleicht ist diese Modification identisch mit der von Jungfleisch beschriebenen; ihr um 10—16° höher liegender Schmelzpunct könnte von einer, durch die Analyse natürlich nicht nachweisbaren Verunreinigung mit der erst über 200° schmelzenden Modification herrühren.

Greifswald, im September 1866.

## Vorläufige Mittheilung über die Darstellung der toluolschwefligen und xylolschwefligen Säure.

Von Robert Otto.

Ich habe gemeinschaftlich mit Herrn Stud. v. Gruber aus Stralsund die *toluol-* und *xylolschweflige Säure* nach dem früher für die Gewinnung der benzolschwefligen Säure von Ostrop und mir angewandten Verfahren (diese Zeitschr. N. F. 2, 372), *durch Einwirkung*

*von Natriumamalgam auf das Chlorür der Toluol- und Xylolschwefelsäure* dargestellt. Beide Säuren lassen sich sehr leicht auf diese Weise gewinnen; von ihnen ist namentlich die toluolschweflige Säure durch ihr grosses Krystallisationsvermögen ausgezeichnet. Sie bildet prachtvolle, grosse, atlasglänzende, der Benzoësäure ähnliche Blätter, die bei 85° C. schmelzen und empfiehlt sich, da sie durch Sauerstoff bei weitem nicht so schnell als die benzolschweflige Säure verändert wird, vor dieser als Paradigma für die Erforschung des chemischen Verhaltens der ganzen Gruppe von Säuren. Die xylolschweflige Säure ist ein dickliches, nicht krystallisirendes Oel. Wir hoffen, in Bälde Näheres über die Eigenschaften und Zersetzungsproducte der beiden Säuren, sowie über die bei der Darstellung derselben auftretenden Nebenproducte, mittheilen zu können.

Greifswald, im September 1866.

---

# Ueber die Methoden zur Trennung von Kobalt und Nickel.

Von Fr. Gauhe.

(Zeitschr. anal. Ch. 5, 73.)

1. *Methode von* Fischer. Diese Methode, welche auf der Fällung des Kobalts mit salpetrigsaurem Kali bei Gegenwart von Essigsäure beruht, giebt mit Anwendung der Modification von Rose (Handb. d. anal. Ch. 1865, 2, 128) das genaueste Resultat. Auch bei Gegenwart eines grossen Nickelüberschusses erfolgt die Ausfällung des Kobalts vollständig und andererseits beeinträchtigt ein grosser Kobaltüberschuss die Bestimmung kleiner Nickelmengen in keiner Weise.

2. *Methode von* Liebig (Ann. Ch. Pharm. 65, 244 u. 87, 128). Der Verf. gelangte bei seinen Trennungsversuchen nach dieser Methode zu folgenden Resultaten: 1. Die Umwandlung des Kobaltcyankaliums in Kobaltidcyankalium erfolgt durch Kochen mit überschüssiger Cyankaliumlösung nur unvollständig; 2. die Trennung des Nickelcyankaliums von Kobaltidcyankalium mit Quecksilberoxyd gelingt nahezu vollständig und die hierauf gegründete Liebig'sche Methode ist daher bei der Trennung dieser beiden Verbindungen mit Vortheil anwendbar, nicht aber bei der Trennung anderer Kobalt- und Nickelverbindungen; 3. die völlige Umwandlung des Kobaltcyankaliums in Kobaltidcyankalium gelingt leicht durch Einleiten von Chlor in die alkalische Flüssigkeit und die auf diesen Process gegründete Liebig'sche Methode ermöglicht eine so vollständige Trennung, dass salpetrigsaures Kali in dem gefällten Nickelhyperoxyd nur unwägbare Spuren von Kobalt anzeigt; 4. das durch Chlor gefällte Nickelhyperoxyd hält so viel

Alkali hartnäckig zurück, dass es nicht direct geglüht und gewogen werden kann; 5. bei der Ausführung dieser letzteren Liebig'schen Methode führt man zweckmässig, wie dies auch Liebig vorschreibt, den grössten Theil des Kobaltcyankaliums durch Kochen mit überschüssigem Cyankalium in Kobaltideyankalium über und bewirkt die Umwandlung der letzten Reste der unzersetzten Cyankaliumverbindung gleichzeitig mit der Ausfällung des Nickels, durch Einleiten von Chlor in die alkalische Lösung; 6. die Wöhler'sche Modification der Methode von Liebig (Ann. Ch. Pharm. 70, 256) lässt sich nur bei Abwesenheit von Chlorverbindungen anwenden, da sonst ein Theil des Kobalts sich mit den Quecksilberverbindungen verflüchtigt.

3. *Methode von* H. Rose (Pogg. Ann. 71, 545). Die Genauigkeit der Resultate, welche man nach dieser Methode erhält, hängt mehr oder weniger vom Zufall ab. Es muss genau der Zeitpunct getroffen werden, bei welchem die Trennung stattgefunden hat, filtrirt man eher, so ist die Ausfällung des Kobalts unvollständig, überschreitet man den Zeitpunct aber, so gesellt sich dem Kobaltsuperoxyd ein Theil des vorhandenen Nickels bei.

4. *Methode von* Gibbs. Diese von H. Rose (Pogg. Ann. 110, 413) weiter ausgebildete Methode lässt sich nur in neutraler Flüssigkeit ausführen und man darf die neutrale Reaction nicht durch Zusatz von Bleioxyd herstellen, sondern muss durch Abdampfen die überschüssige Säure entfernen. Aber auch dann giebt die Methode nur annähernde Resultate und gestattet keine absolute Trennung von Kobalt und Nickel.

Der Verf. empfiehlt zur Isolirung von Kobalt und Nickel aus Erzen und Hüttenproducten zuerst nach der Methode von Fresenius (Anleit. z. quant. Anal. 5. Aufl. 799) die Mezalle zusammen nach der Reduction im Wasserstoffstrome zu wägen. Dadurch wird das ganze Verfahren sehr vereinfacht, da man dann mit vollkommener Genauigkeit eins derselben aus dem Verlust bestimmen kann. Zu ihrer genauen Trennung kann man dann entweder die Fischer'sche oder die modificirte Liebig'sche Methode anwenden. Beide Methoden ergänzen sich aber vortrefflich, denn durch salpetrigsaures Kali kann man sehr kleine Mengen Kobalt, durch Einleiten von Chlor in die alkalische Cyankaliumlösung sehr kleine Mengen Nickel mit grosser Einfachheit und Genauigkeit bestimmen. Man wird daher am besten, wenn es sich um die Trennung geringer Mengen von Kobalt von relativ beträchtlichen Nickelmengen handelt, stets die Methode von Fischer anwenden, sich des Liebig'schen Verfahrens aber immer dann bedienen, wenn man geringe Mengen von Nickel aus der Lösung der beiden Metalle abscheiden will. Welches von beiden Metallen vorwaltet, erkennt man leicht aus der Farbe der Lösung.

---

# Ueber die Bestimmung der Menge unorganischer und organischer Substanz in Fluss-, Brunnen- und Mineralwassern.

Von W. Heintz.

(Zeitschr. anal. Chem. 5, 11.)

Eine genau abgemessene oder abgewogene Wassermenge, welche circa 0,3—0,6 Grm. Rückstand lässt, wird in einem Platintiegel vorsichtig unter 100° verdunstet und der Rückstand bei 150—160° getrocknet, bis er nicht mehr an Gewicht abnimmt. Dadurch erhält man das Gewicht der Trockensubstanz. Um die organische Substanz ohne Verlust an unorganischer Substanz zu verbrennen, erhitzt man den bedeckten Tiegel mit einer spitzen Flamme nach und nach stellenweise bis zum ebenbeginnenden Glühen, bis alle Stellen mehrmals die beginnende Glühhitze erhalten haben und der Inhalt des nach dem Erkalten geöffneten Tiegels keine schwärzlich oder grau erscheinende Stellen mehr zeigt. Bei Anwendung eines Platintiegels bleibt so höchstens eine zu vernachlässigende Spur Kohle zurück. Der Rückstand wird dann angefeuchtet, mit einem gut abgeschmolzenen Glasstab möglichst fein zerkleinert und mit destillirtem Wasser übergossen. Durch die Flüssigkeit wird darauf mit den gewöhnlichen Vorsichtsmassregeln längere Zeit kohlensaures Gas geleitet, dann verdunstet, bei 150—160° getrocknet, gewogen und so die Menge der unorganischen Substanz bestimmt. Freilich kann sich durch dieses Verfahren die Kohlensäuremenge geändert haben, wenn salzartige Verbindungen organischer Substanzen mit unorganischen Basen in dem Trockenrückstande waren, aber dieser Umstand ist unwesentlich, wenn diese Bestimmung nur zur Controlle für die Summe der Einzelbestimmungen der unorganischen Substanzen dienen soll. Man braucht dann bei der Berechnung der Einzelbestimmungen nur die Menge der bei 150—160° Kohlensäure zurückzuhalten fähigen Basen, die, nach Abzug der den gefundenen Mengen Schwefelsäure und Chlor entsprechenden, übrig bleiben, mit so viel Kohlensäure verbunden zu betrachten, als sie bei jener Temperatur zu binden vermögen, d. h. Kali, Natron, Kalk als neutrale kohlensaure Salze, Magnesia als $3CO_2 + 4MgO + 4H_2O$, Eisenoxyd und Thonerde als freie Basen. Der Verf. hat sich durch einen besondern Versuch überzeugt, dass die unter solchen Verhältnissen zurückbleibende Magnesia die obige Zusammensetzung hat. Kommt es darauf an, die Menge der im Verdampfungsrückstand vorhandenen unorganischen Substanzen wirklich genau zu bestimmen, so bestimmt man nach einer genauen Methode den Kohlensäuregehalt sowohl einer bei 150—160° getrockneten und gewogenen Menge des Verdampfungsrückstandes, als der bei dem letztbeschriebenen Versuch zurück gebliebenen unorganischen Substanzen, zieht diese Quantität Kohlensäure von dem Gewicht der letzteren ab und zählt dagegen erstere Quan-

tität hinzu. Diese Methode giebt ungenaue Resultate, wenn Magnesia, an organischer Substanz gebunden, in dem Wasser enthalten ist, ferner bei Anwesenheit von viel Eisen oder Mangan, die ihren Sauerstoffgehalt ändern können, bei Anwesenheit von viel Kieselsäure und wesentlichen Mengen salpetersaurer Salze, allein die dadurch bewirkten Fehler werden nur äusserst selten erheblich sein.

Wichtiger ist der Fehler, welcher, wenn $MgCl_2$ vorhanden ist, durch die Zersetzung dieses Salzes beim Abdampfen entsteht. In diesem Falle bringt man in den Tiegel eine genau abgewogene, zur Zersetzung des Chlormagnesiums genügende Menge geglühten kohlensauren Natrons, fügt dann das Wasser hinzu, verdampft zur Trockne, behandelt den Rückstand wie oben und bringt schliesslich die Menge des kohlensauren Natrons in Abzug. Ganz genau wird freilich auch nach dieser Methode das Resultat nicht, der Fehler ist aber, wenn nicht sehr viel Chlormagnesium vorhanden ist, nicht bedeutend. Die Menge der organischen Substanz lässt sich aber auch in diesem Fall, oder wenn die Magnesia mit organischer Substanz verbunden ist, genau auf folgende Weise finden: „Zwei gleiche Mengen Wasser werden mit genau gleichen, zur Zersetzung der Magnesiaverbindung genügenden Menge kohlensauren Natrons versetzt, die eine in einem gewogenen geräumigen Porzellantiegel abgedampft und überhaupt genau so behandelt, wie oben zur Bestimmung der unorganischen Substanzen und des Kohlensäuregehaltes des Rückstandes einerseits, des Verdampfungsrückstandes andererseits angegeben ist. Zieht man von den beiden Rückständen die darin enthaltene Kohlensäure ab und nimmt man die Differenz dieser Differenzen, so erhält man die Menge der vorhandenen organischen Substanz. Durch Elementaranalyse lässt sich nur der Kohlenstoffgehalt der organischen Substanz des Verdampfungsrückstandes genau ermitteln. Die Verbrennung führt man am besten mit chromsaurem Blei aus. Wenn man eine Controlle für die geschehene vollkommene Verbrennung haben will, so verbrennt man im Schiffchen mit einem Gemisch von Kupferoxyd und etwas Bleioxyd im Sauertoff, legt auch zur Sicherheit, namentlich wenn salpetersaure Salze im Wasser vorhanden sein sollten, metallisches Kupfer vor. Nach geschehener Verbrennung wägt man nur das Chlorcalciumrohr, wenn man auch das gebildete Wasser bestimmen will und verbindet nun Kaliapparate und Chlorcalciumrohr mit einem Kolben, in welchen man die in dem Schiffchen zurückgebliebene Substanz eingespült hat. In diesen Kolben wird ein Gläschen mit Salpetersäure gehängt und dieses nach luftdichter Verbindung desselben mit einem kohlensäurefreie Luft zuleitenden Rohr mit dem Kolbeninhalt gemischt. Nachdem durch den Luftstrom alle Kohlensäure dem Kaliapparat zugeführt sein muss, werden auch diese gewogen. Von der dadurch ermittelten Kohlensäuremenge muss natürlich die in dem Verdampfungsrückstande ursprünglich vorhanden, die also auch bestimmt werden muss, abgezogen werden. Der Rest der Kohlensäure entspricht der Menge Kohlenstoff in der organischen Substanz, wenn in dem Rückstande im

Schiffchen keine Kohle mehr enthalten ist. Hat man den Inhalt des Schiffchens nach der Verbrennung (in einem vorher mittarirten, die Luft abschliessenden Apparat) genau gewogen und ebenso die Kohlensäuremenge bestimmt, welche in diesem Rückstande noch enthalten ist, so lässt sich auch die Menge Sauerstoff annähernd ermitteln, welche in dem Trockenrückstande an Kohlenstoff und Wasserstoff gebunden ist. Zu dem Ende hat man nur von der Quantität des Schiffcheninhaltes die Menge Kohlensäure abzuziehen, die darin noch enthalten ist, dagegen zu dieser Differenz die in dem Trockenrückstande ursprünglich enthaltene Menge Kohlensäure, ferner den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt der organischen Substanz hinzuzuzählen und diese Summe endlich von der Quantität des Abdampfrückstandes abzuziehen. Allein die so gefundene Sauerstoffmenge, sowie die direct bestimmte Wasserstoffmenge gehört nicht allein der organischen Substanz an. Vielmehr ist wohl immer in dem bei 150—160° getrockneten Abdampfrückstande Wasser enthalten. Es ist vor Allem die basisch-kohlensaure Magnesia, welche stets Wasser zurückhält und selbst bei 200° nicht abgiebt. Ausserdem kann in dem glühenden Luftstrom etwas der Salze aus dem Schiffchen verflüchtigt sein. Indessen ist dieser Verlust, wenn man das Verbrennungsrohr in ein mit Magnesia gefülltes Eisenschiffchen gelegt hat und mittelst Gas erhitzt, nur sehr unbedeutend, wie mich die directe Wägung desselben gelehrt hat. Die Sauerstoffbestimmung kann aber auch dadurch etwas zu hoch ausfallen.“ [1])

---

## Untersuchungen über Isomalsäure.

Von Dr. Hermann Kämmerer.

(Ann. Ch. Pharm. 139, 257.)

Der Verf. fand früher (s. diese Zeitschr. 1863, 219) in den Niederschlägen, die sich in dem Silberbade eines Photographen gebildet hatten, das Silbersalz einer mit der Aepfelsäure isomeren Säure, welche er *Isomalsäure* nannte. Es konnte diese Säure auf keine Weise aus den Substanzen, welche man dem Silberbade zuzusetzen pflegt, künstlich dargestellt werden, weshalb der Verf. vermuthet, dass sie schon fertig gebildet im Saft der Citronen oder in der käuflichen Citronensäure in geringer Menge vorkomme und sich bei langem Gebrauch des Silberbades darin anhäufe.

Die Säure wird aus dem Silbersalze durch Schwefelwasserstoff oder Salzsäure frei gemacht. Beim Verdunsten des Filtrats erhält

1) Da uns die Beschreibung dieses Verfahrens nicht vollständig verständlich geworden ist, haben wir dieselbe ganz ohne Auszug mit den eigenen Worten des Verf.'s wiedergegeben. F.

man zuerst eine zähe aufschäumende Flüssigkeit, die bei längerem Stehen an der Luft oder über Schwefelsäure, bei starker Bewegung oft plötzlich durch die ganze Masse entweder strahlig krystallinisch erstarrt oder in gut ausgebildeten durchsichtigen, wasserfreien Krystallen, monoklinoëdrischen Combinationen, denen des Augits ähnlich, anschiesst. Sie ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, nicht zerfliesslich, optisch unwirksam und schmilzt bei 149°. *Saures isomalsaures Ammoniak* $\mathrm{C_4H_5(NH_4)O_5 + 2H_2O}$ bleibt beim Verdunsten der mit Ammoniak neutralisirten Lösung als strahlige Krystallmasse zurück, die bei 100° schmilzt und bei etwas höherer Temperatur verkohlt. Das *saure Kaliumsalz* ist eine in Wasser leicht lösliche, nicht zerfliessliche zähe Masse, die nach langem Stehen etwas krystallinisch wird. Das *neutrale Kaliumsalz* $\mathrm{C_4H_4K_2O_5 + H_2O}$ bildet zerfliessliche, in Alkohol unlösliche, strahlenförmig vereinigte mikroskopische Nadeln. Das *Calciumsalz* $\mathrm{C_4H_4CaO_5 + H_2O}$ ist ein weisser, zuerst amorpher, bei längerem Erhitzen mit Wasser in zugespitzten, rhombischen Täfelchen krystallisirender Niederschlag. Das *Baryumsalz* ist ein in kochendem Wasser nur sehr wenig lösliches amorphes Pulver. Das *Bleisalz* $\mathrm{C_4H_4PbO_5}$ ist amorph, in Wasser und Essigsäure völlig unlöslich, das *Quecksilberoxydulsalz* weiss, flockig und schwer löslich. Das *Silbersalz* $\mathrm{C_4H_4Ag_2O_5}$ bildet warzenförmig krystallisirte schwere Krusten, löslich in verdünnter Salpetersäure, Ammoniak und freier Isomalsäure. Beim Neutralisiren dieser Lösung scheidet es sich amorph aus, wird aber nach einiger Zeit, beim Erwärmen sehr rasch krystallinisch und bildet dann mikroskopische, an den Enden schief zugespitzte Prismen. Der *Aethyläther*, aus dem Silbersalz mit Jodäthyl dargestellt, ist eine schwere, zähe, hellgelbe, nicht unzersetzt destillirbare und bei 20° nicht erstarrende Flüssigkeit, die mit Wasser auf 100° erhitzt, eine zähe, dunkelgefärbte Aethersäure giebt. Der Aether war unrein und enthielt Phosphorsäure vom angewandten unreinen Jodäthyl. Phosphorchlorid wirkte auf das Kaliumsalz heftig ein. Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung

$$\mathrm{C_4H_4K_2O_5 + 3PCl_5 = 2KCl + 2HCl + 3PCl_3O + C_4H_2O_2Cl_2}.$$

Die Verbindung $\mathrm{C_4H_2O_2Cl_2}$, welche der Verf. *Isofumarylchlorid* nennt, wird nach dem Abdestilliren des Phosphoroxychlorids mit Aether ausgezogen und bleibt beim Verdunsten des Aethers als eine stark braun gefärbte, höchst unangenehm und betäubend riechende Flüssigkeit zurück, die sich nur nach langem Erhitzen mit Wasser vollständig in Salzsäure und *Isofumarsäure* zersetzt. Diese Säure krystallisirt in zarten, warzenförmigen Krystallbündeln, die aus mikroskopischen äusserst dünnen Blättchen oder nadelförmigen schmalen Prismen zusammengesetzt sind. Die Analyse lieferte keine exacten Resultate, da die Säure mit Phosphorsäure verunreinigt war. Das *neutrale Kaliumsalz* konnte nur sehr schwierig krystallisirt erhalten werden. Das *Baryumsalz* ist ein weisser, unlöslicher, amorpher Niederschlag, dessen Baryumgehalt annähernd der Formel $\mathrm{C_4H_2BaO_4}$ entsprach. Das *Kupfer-*

*salz* bildet schmutzig grüne, leicht lösliche und zerfliessliche krystallinische Rinden. Das *Bleisalz* gleicht dem Baryumsalz. Das *Silbersalz* kann im Vacuum in durchsichtigen Rinden krystallisirt erhalten werden. Es ist sehr zerfliesslich und wird beim Erwärmen mit Wasser reducirt. Amidartige Verbindungen konnten aus dem Isofumarylchloride nicht erhalten werden.

Jodwasserstoffsäure (von 126° Siedep.) wirkte bei zweitägigem Erhitzen auf 150° nicht auf die Isomalsäure ein.

Beim Erhitzen auf 160° giebt die Isomalsäure Wasser ab, welches gleichzeitig mit einem gelblich gefärbten Anhydrid überdestillirt. Dieses krystallisirt in der Vorlage nach längerem Stehen zu grossen farblosen Krystallen einer neuen Säure, die der Verf. *Pyrisomalsäure* nennt. Unter dem Mikroskop erscheinen diese Krystalle als lange, vierseitige strahlig vereinigte rhombische Säulen. Sie zerfliessen an der Luft und können durch Verdunsten nicht wieder gewonnen werden, da sie sich mit den Wasserdämpfen vollständig verflüchtigen. Das *pyrisomalsaure Calcium* ist fast unlöslich krystallinisch, das *Baryumsalz* amorph und schwer löslich, das *Silbersalz* bildet eine kleisterähnliche Masse, die beim Kochen mit Wasser reducirt wird. Das *Bleisalz* ist ein sehr voluminöser Niederschlag, der bei längerem Erwärmen mit Wasser körnig-krystallinisch wird. Die Zusammensetzung dieses Salzes entsprach annähernd der Formel $C_8H_6PbO_5$. Die andern Salze und die freie Säure wurden nicht analysirt.

---

## Ueber ein Cyanderivat des Sumpfgases.

Von Henry Bassett.

(Chem. Soc. J. 4, 352.)

Eine Lösung von 15 Grm. des besten Cyankaliums in 1½ Unzen Wasser wurde mit ¾ Unze Alkohol und 10 Grm. Chlorpikrin versetzt und in einem, mit langer Condensationsröhre versehenen Kolben auf dem Wasserbade bis zum Eintritt der Reaction erwärmt. Die Masse, welche dann rasch geschüttelt werden muss, nimmt plötzlich eine dunkelrothe Farbe an und es tritt eine sehr heftige, etwa 10 Minuten anhaltende Reaction ein, die zuweilen Abkühlen des Gefässes nöthig macht. Es ist nicht gut, mehr als die angegebene Menge anzuwenden und die Quantität des Alkohols darf nicht hinreichend sein, um alles Chlorpikrin zu lösen, sonst kann Explosion eintreten. Der erkaltete Flascheninhalt wurde mit Aether geschüttelt. Es blieb eine von Azulm- oder Paracyansäure dunkel gefärbte wässrige Lösung, welche KCl, $KNO_2$, $K_2CO_3$, $K_2C_2O_4$ und grosse Quantitäten von Ammoniak enthielt. Aus der rothen ätherischen Lösung wurde Alkohol und Aether durch vorsichtiges Erwärmen entfernt, der Rückstand

mit Wasser vermischt, abfiltrirt und die wässrige Lösung, nach dem Sättigen mit Kochsalz, mit Aether geschüttelt. Beim Verdunsten des Aethers blieb eine halb flüssige, dunkelrothe, bei —20° nicht erstarrende Masse, von eigenthümlichem, unangenehmem Geruche zurück, die sich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform u. s. w. in jedem Verhältniss löst und die Haut gelb färbt. Sie enthält eine beträchtliche Menge Wasser, welche über Schwefelsäure im Vacuum nicht entweicht und von der sie auch durch Erwärmen nicht befreit werden kann, weil sie sich schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam und bei 100° vollständig zersetzt. Die Substanz wurde deshalb nicht analysirt. Ihre wässrige Lösung wurde mit essigsaurem Blei im Ueberschuss versetzt, von dem entstandenen geringen Niederschlag abfiltrirt und zum Filtrat Ammoniak hinzugefügt, jedoch mit der Vorsicht, dass es dadurch nicht alkalisch wurde. Es entstand ein orangefarbener Niederschlag, der, mit siedendem Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet, sehr hohe Temperatur ohne Zersetzung erträgt und sehr hygroskopisch ist. Seine Zusammensetzung entsprach annähernd der Formel $\mathrm{ꞒN\Theta_2ClCy_2} + 3\mathrm{Pb\Theta}$. Die Silberverbindung, auf Zusatz von $\mathrm{AgN\Theta_3}$ zur Lösung der ursprünglichen Substanz erhalten, ist ein schweres orangefarbenes Pulver, welches mit kaltem Wasser gewaschen und im Vacuum getrocknet, nach der Formel $3(\mathrm{ꞒN\Theta_2ClCy_2}) + 4(\mathrm{AgN\Theta_3}) + 8\mathrm{H_2\Theta}$ zusammengesetzt ist. Sie zersetzt sich bei 80°, verliert unter siedendem Wasser ihren Wassergehalt und schmilzt zu dunkelrothen Tropfen, deren Analyse, nach dem Trocknen im Vacuum, die Formel $3(\mathrm{ꞒN\Theta_2,ClCy_2}) + 4(\mathrm{AgN\Theta_3})$. Ein sehr ähnlicher, aber beständigerer Niederschlag entsteht mit salpetrigsaurem Silber.

Der Verf. schliesst hieraus, dass die ursprüngliche Substanz als Chlorpikrin zu betrachten sei, in welchem 2 Chloratome durch Cyan ersetzt sind. Sie ist, wie breits erwähnt, sehr unbeständig, ihre wässrige Lösung scheidet allmälig feste Producte ab unter Entwicklung von Gasblasen. Beim Erhitzen mit Säuren oder Alkalien tritt sehr rasch und, wie es scheint, in beiden Fällen dieselbe Zersetzung ein. Wird die wässrige Lösung mit einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure erhitzt, so wird sie rasch heller und entwickelt, unter Aufbrausen, viel Gas, welches hauptsächlich aus Kohlensäure und Stickgas besteht, aber Dämpfe von Blausäure und Cyanmethyl beigemengt enthält. In der rückständigen Flüssigkeit wurde eine beträchtliche Menge von Oxalsäure nachgewiesen und durch Ausziehen mit Aether wurden noch kleine Mengen von wenigstens 3 verschiedenen, festen ksystallisirenden Körpern erhalten, welche Ꞓ, H, Cl, Θ und viel N enthielten. Der Verf. hat diese Producte nicht weiter untersucht.

# Ueber die Bestimmung und Scheidung von Manganoxydul, Eisenoxyd und -Oxydul.

Von Prof. E. Reichardt.

(Zeitschr. anal. Chem. 5, 60.)

1. *Bestimmung des Mangans und Trennung von alkalischen Erden.* Die salzsaure Lösung wird in der Wärme mit Natron oder kohlensaurem Natron bis zum Entstehen eines bleibenden Niederschlags neutralisirt, dieser sofort in möglichst wenig Salzsäure wieder gelöst und annähernd entsprechend essigsaures Natron in Krystallen hinzugefügt. Man erhitzt darauf nur zum Sieden und fügt dann zu der vom Feuer entfernten Lösung sofort unter Umrühren überschüssiges unterchlorigsaures Natron. Die Fällung erfolgt in ganz kurzer Zeit vollständig. Durch Umrühren wird die Bildung des flockigen Niederschlags beschleunigt und das Anlagern an die Gefässwände möglichst verhindert. Der Niederschlag lässt sich rasch abfiltriren und leicht mit heissem Wasser auswaschen.

2. *Trennung des Eisenoxyds von den alkalischen Erden, auch den phosphorsauren Verbindungen derselben.* Die salzsaure Lösung wird in der Wärme mit Ammoniak oder Natron möglichst genau neutralisirt und die klare Flüssigkeit zum Sieden erhitzt. Dann entfernt man das Feuer und fügt eine nicht zu unbedeutende Menge Krystalle von essigsaurem Natron hinzu. Nach sehr kurzer Zeit scheidet sich der Niederschlag von Eisenoxydhydrat flockig aus und wird sofort von der ganz farblos durchlaufenden Flüssigkeit abfiltrirt, mit heissem Wasser vollständig ausgewaschen und nach dem Trocknen und Glühen als $Fe_2O_3$ bestimmt. Natürlich wird bei Gegenwart von Thonerde diese mit niedergeschlagen, oder bei Gegenwart von Phosphorsäure die phosphorsauren Verbindungen. Das früher übliche längere Kochen der essigsauren Flüssigkeit wird hier vermieden und dadurch der Niederschlag in einem mehr flockigen Zustande erhalten, in welchem er sich rascher filtriren und leichter auswaschen lässt.

3. *Trennung von Eisenoxyd und -Oxydul.* Um die leichte Oxydirbarkeit des Eisenoxyduls zu vermeiden, fügt man eine nicht zu geringe Menge $NH_4Cl$ oder NaCl hinzu, damit sich die beständigeren Oxyduldoppelsalze bilden, neutralisirt heiss mit Ammoniak, erhitzt zum Sieden und fällt das Eisenoxyd wie vorhin angegeben. Das Filtrat wird zum Sieden erhitzt, wobei sich sehr bald eine Abscheidung von entstehendem Eisenoxyd zeigt. Man fügt so viel Salzsäure hinzu, dass eine bleibende klare Flüssigkeit entsteht, oxydirt mit etwas chlorsaurem Kali, nimmt vom Feuer und fällt das Eisen wie vorhin. Sind keine durch Ammoniak bei Gegenwart von Salmiak fällbare Verbindungen vorhanden, so kann die letzte Fällung natürlich auch durch Ammoniak geschehen.

4. *Scheidung von Eisenoxyd und Manganoxydul oder Eisenoxyd, -Oxydul und Manganoxydul.* Zu der salzsauren Lösung setzt

man ziemlich viel einer Lösung von reinem Chlornatrium, verdünnt stark, erhitzt und neutralisirt mit Natron oder kohlensaurem Natron, bis zum Entstehen eines geringen bleibenden Niederschlags, löst wieder in möglichst wenig Salzsäure auf und fällt das Eisenoxyd wie in 2. Aus dem Filtrat wird wie in 3. das Eisenoxydul entfernt. Die darauf bleibende Flüssigkeit enthält nur noch Mangan; sie wird wieder zum Kochen erhitzt und das Mangan wie in 1. gefällt und bestimmt. — Auch bei freier Essigsäure und Zusatz von chlorsaurem Kali oxydirt sich das Eisenoxydul allmälig und zuletzt vollständig aber der Niederschlag ist pulverig und sehr schlecht auszuwaschen. Manganoxydul in essigsaurer Lösung mit chlorsaurem Kali gekocht, giebt keine Abscheidung von $MnO_2$, die Flüssigkeit bleibt klar; würde man die salzsaure Lösung nach dem Zusatz von chlorsaurem Kali erst neutralisiren und dann wieder ansäuern, so entstünde während des kurzen Zeitraums der Neutralisation oder bei zufälligem Vorwalten von noch so wenig Alkali sogleich $MnO_2$, wenn auch nur in Spuren. Bei dem hier befolgten Gange, die salzsaure Lösung nach dem Zusatze von chlorsaurem Kali noch zu erhitzen und direct in essigsaure zu verwandeln, tritt überhaupt diese Wirkung nicht ein.

---

## Beiträge zur Kenntniss und zur quantitativen Bestimmung der Gerbsäuren.

Von Rudolph Wagner.

(Zeitschr. anal. Ch. 5, 1.)

Zur quantitativen Bestimmung des Gerbstoffs in den zum Gerben angewandten Materialien benutzt der Verf. die Unlöslichkeit des gerbsauren Cinchonins. Dieses Salz, durch Ausfällen einer Lösung von neutralem schwefelsaurem Cinchonin mit einer Abkochung von Eichenspiegelrinde dargestellt, hatte die Zusammensetzung $2(Є_{14}H_{16}Θ_8) + Є_{20}H_{24}N_2Θ$. Das neutrale schwefelsaure Cinchonin $2(Є_{20}H_{24}N_2Θ) H_2SΘ_4 + 2H_2Θ$ enthält 82,133 Proc. Cinchonin, mithin entsprechen 0,3715 Grm. Cinchonin 0,4523 Grm. neutralem schwefelsaurem Salze. Der Verf. bereitet eine Lösung, die im Liter 4,523 Grm. schwefelsaures Cinchonin enthält und färbt diese mit essigsaurem Rosanilin (0,08—0,10 Grm.) roth. 1 Cc. dieser Lösung entspricht 0,01 Grm. Gerbsäure. Es ist vortheilhaft, die Lösung mit etwa 0,5 Grm. Schwefelsäure anzusäuern, da hierdurch die Unlöslichkeit des Niederschlags erhöht und dessen Absetzen befördert wird. Das Rosanilin dient als Indicator. Da es ebenfalls durch Gerbsäure ausgefällt wird, zeigt eine bleibende röthliche Farbe der Flüssigkeit das Ende der Operation an. Man erschöpft dann 10 Grm. der gerbstoffhaltigen Substanz durch Auskochen mit destillirtem Wasser, verdünnt die filtrirten Auszüge

auf 500 Cc. und fällt 50 Cc. davon mit der Cinchoninlösung aus. bis die über dem flockigen Niederschlage stehende Flüssigkeit nicht mehr trübe ist und eine schwach röthliche Färbung die Ausfällung der Gerbsäure anzeigt. Bei einiger Uebung ist es leicht, sofort aus der Beschaffenheit des Niederschlags und der Leichtigkeit, mit welcher er sich absetzt, Schlüsse auf das Stadium der Probe zu ziehen, da der Niederschlag um so eher sich zusammenballt und die darüber stehende Flüssigkeit um so klarer erscheint, je näher der Punct kommt, bei welchem alle Gerbsäure gefällt ist.

Nach dieser Methode untersucht, ergaben die Gerbematerialien folgende Gerbstoffgehalte:

| | | |
|---|---|---|
| Eichenspiegelborke . . | 10,80 | Proc. |
| Gewöhnliche Eichenrinde | 6,25 | „ |
| Fichtenrinde . . . . | 7,33 | „ |
| Buchenrinde . . . . . | 2,00 | „ |
| Sumach (I. Sorte) . . . | 16,50 | „ |
| Sumach (II. Sorte) . . | 13.00 | „ |
| Valonia (I. Sorte) . . . | 26,75 | „ |
| Valonia (II. Sorte) . . | 19,00 | „ |
| Dividivi . . . . . . . | 19,00 | „ |
| Bahlah . . . . . . . . | 14,50 | „ |
| Entölte Weinkerne . . | 6,50 | „ |
| Hopfen (Ernte 1865) . . | 4,25 | „ |

Die Niederschläge von gerbsaurem Cinchonin werden gesammelt und von Zeit zu Zeit verarbeitet, indem man dieselben mit überschüssigem Bleizucker und Wasser kocht, bis die röthliche Farbe der Niederschläge in eine braune übergegangen und alles Cinchonin gelöst ist. Aus der noch siedend heiss filtrirten Flüssigkeit wird der Ueberschuss des Bleies durch überschüssige Schwefelsäure abgeschieden und die vom Bleisulfat getrennte röthlich gefärbte Cinchoninlösung durch Eindampfen u. s. w. in neutrales schwefelsaures Cinchonin übergeführt. — Da Cinchonin durch verdünntes Chamäleon nicht angegriffen, die Gerbsäure dadurch aber sofort zerstört wird, so kann die Regenerirung der Niederschläge auch durch übermangansaures Kali geschehen.

---

## Ueber einige Zersetzungen des Chloräthyls.

Von Lothar Meyer.

(Ann. Ch. Pharm. 139, 232.)

Dumas und Stas (Ann. chim. phys. 1840. 73, 154) geben an, dass das Chloräthyl dampfförmig über mässig erhitzten Kalikalk geleitet unter Abgabe von Salzsäure sehr reines Aethylen erzeuge. Bei Wiederholung des Versuches in der von D. und St. beschriebenen

Weise erhielt der Verf. stets ein chlorhaltiges Gas und erst wenn so stark erhitzt wurde, dass Kohle sich abschied, war es chlorfrei. Als aber die Retorte durch eine lange weite, dicht mit feinkörnigem möglichst wasserfreiem Kali- oder Natronkalk gefüllte Glasröhre ersetzt und diese, in einer Rinne von Eisenblech rings mit Eisenfeile umgeben, sehr langsam erhitzt wurde, gelang es auch ohne Abscheidung von Kohle ein chlorfreies Gas zu erhalten, aber dieses war nicht Aethylen; von Chlor, Brom oder rauchender Schwefelsäure wurde es nur zum sehr geringen Theile condensirt. Das Gas wurde zuerst durch ein mit Eis umgebenes Kühlrohr geleitet, um unzersetztes Chloräthyl zu verdichten, dann durch eine mit absolutem Alkohol und eine mit Wasser gefüllte lange Kugelröhre. Die Analyse ergab, dass das Gas aus Wasserstoff und einem oder mehreren Gliedern der Grubengasreihe, wahrscheinlich aber aus Grubengas allein bestand. Das Verhältniss der beiden Bestandtheile war bei verschiedenen Versuchen wechselnd. Bei der Untersuchung des Kali- oder Natronkalks, über den das Chloräthyl geleitet war, erwies sich das Alkali desselben verwandelt in Chlorid, Acetat und Carbonat. Durch Auskochen mit Wasser, Eindampfen und Destilliren des Rückstandes mit concentrirter Phosphorsäure konnten erhebliche Quantitäten von Essigsäure gewonnen werden. Aus diesen Beobachtungen schliesst der Verf., dass das Chloräthyl mit dem Alkali zunächst unter Wasserstoffentwicklung Chloralkali und Acetat bildet

$$C_2H_5Cl + 2KOH = C_2H_3O_2K + KCl + 2H_2$$

und dass ein Theil des Acetats durch überschüssiges Alkali in der bekannten Weise zerlegt werde:

$$C_2H_3O_2K + KOH = CH_4 + CO_3K_2.$$

Diese Reactionen sind vollkommen analog den von Dumas und Stas beim Chlormethyl beobachteten.

Das bei den obigen Versuchen erhaltene Gas enthielt neben Grubengas und Wasserstoff noch Bestandtheile, welche sowohl von Schwefelsäure als von Chlor und Brom verdichtet wurden. Mit Chlor konnte keine Verbindung von constanten Eigenschaften erhalten werden, als das Gas aber feucht durch Brom geleitet oder in Flaschen über Wasser aufgefangen und in diese etwas Brom eingegossen wurde, verdichtete sich ein freilich nur geringer Theil zu einem zwischen 129 und 133° siedenden und bei 5—7° erstarrenden Bromür, welches unzweifelhaft Aethylenbromür war. Da es möglich war, dass die geringe Menge dieses Bromürs aus unzersetzt gebliebenem Chloräthyl entstanden sei, leitete der Verf. bei gewöhnlicher Temperatur Chloräthyl in Brom. Dasselbe wurde reichlich absorbirt, aber beim Behandeln mit verdünntem wässrigem Kali entwich fast alles Chloräthyl wieder gasförmig und es blieb nur eine äusserst geringe Menge einer weniger flüchtigen Verbindung. Es wurde darauf Chloräthyl (4 Vol.) mit Brom (3 Vol.) und etwas Wasser in zugeschmolzenen Röhren bei gewöhnlicher Temperatur dem Licht ausgesetzt. Erst nach 4 Monaten war die Farbe

des Broms verschwunden und die Röhren enthielten zwei Schichten. Die untere war eine concentrirte wässrige Lösung von Bromwasserstoffsäure, die obere lieferte bei der Destillation zuerst unzersetztes Chloräthyl, dann stieg das Thermometer und es ging eine Flüssigkeit über, welche sich leicht in zwei Verbindungen trennen liess, von denen die eine bei 82° siedete, Brom und wahrscheinlich auch Chlor enthielt, die andere bei 129 — 135° Aethylenbromür zu sein schien. Das aus den Zersetzungsproducten des Chloräthyls erhaltene Bromäthylen scheint demnach von unzersetztem Chloräthyl herzurühren und es bildet sich unter diesen Verhältnissen aus dem Chloräthyl weder Aethylen noch Aethyliden.

---

## Ueber die Abscheidung und Isolirung organischer Substanzen aus dem Brunnen- und Trinkwasser.

Von Dr. Julius Löwe.

(Zeitschr. anal. Chem. 5, 23.)

Das zu analysirende Wasser wird bei mässiger Temperatur, unter Abhaltung von Staub u. s. w., so lange erhitzt, bis alle freie Kohlensäure entwichen ist, der Niederschlag abfiltrirt, mit destillirtem Wasser gewaschen, vom Filtrum abgespritzt und mit destillirtem Wasser bis nahe zum Sieden erhitzt. Darauf giesst man tropfenweise in grösseren Zwischenräumen eine reine Auflösung von umkrystallisirtem Salmiak hinzu und lässt so lange fast sieden, als sich auf ferneren Salmiakzusatz noch ein Geruch von Ammoniak erkennen lässt. Man filtrirt, lässt die Lösung zur Entfernung des Ammoniaks längere Zeit neben Schwefelsäure stehen und versetzt so lange mit einer Lösung von essigsaurem Kupfer, als dadurch noch ein Niederschlag entsteht. Der Niederschlag wird mit etwas destillirtem Wasser gewaschen, dann in warmem ausgekochten Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das überschüssige Gas wird nach dem Filtriren durch Verdrängung mittelst reiner Kohlensäure entfernt, dann auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Bei des Verf. Versuchen blieben meist Spuren von organischen Stoffen zurück, die vielleicht die Quell- oder Quellsalzsäure von Berzelius waren; jedoch gestatteten die geringen Spuren weder die Trennung beider Säuren nach Berzelius' Methode, noch den Nachweis der Identität mit jenen. — Die nach dem anfänglichen Erhitzen abfiltrirte Flüssigkeit wurde nun bei mässiger Temperatur weiter verdunstet und die concentrirte Lösung nach dem Erkalten so lange mit einer Lösung von neutralem essigsaurem Blei versetzt, als dadurch noch ein Niederschlag entstand. Der aus schwefelsaurem Blei und Chlorblei bestehende Niederschlag wurde abfiltrirt, mit warmem Wasser ausgewaschen, bis kein Chlorblei mehr durch-

ging, darauf in eine Schale gespritzt und zur Auflösung des schwefelsauren Bleies wiederholt mit einer Lösung von reinem unterschwefligsaurem Natron behandelt. Es blieben meist Spuren einer Bleiverbindung zurück, welche geringe Mengen von organischen Substanzen enthielten. — Die vom Bleiniederschlage abfiltrirte Lösung wurde nun mit einer frisch filtrirten klaren Lösung von basisch-essigsaurem Blei ($2PbO\bar{A}c$) ausgefällt. Der Niederschlag enthielt nicht allein an Blei gebundene organische Substanzen, sondern in reicher Menge auch zwei anorganische Verbindungen von den Formeln $PbO,PbCl + HO$ und $2PbO, NO_5,HO$. Das basisch salpetersaure Blei, welches von dem Gehalt des Frankfurter Brunnenwassers an neutralen salpetrigsauren Salzen herrührt, lässt sich leicht durch Auswaschen mit kochendem Wasser entfernen, aber zur Entfernung des Bleioxychlorids konnte der Verf. bis jetzt kein geeignetes neutrales Lösungsmittel finden. Es wurde deshalb der ausgewaschene Niederschlag in warmem Wasser vertheilt, mit Schwefelwasserstoff zerlegt und das, meistens gleich gelb gefärbte Filtrat in einer Glasschale im Wasserbade abgedampft. Die organische Substanz blieb in Gestalt eines gelben firnissartigen Ueberzuges zurück, welcher bei längerem Verweilen auf dem Wasserbade deutlich rissig wurde und sich mit dem Platinspatel in fast durchscheinenden, glänzenden Stücken von den Wänden der Schale ablösen liess. Dieser Rückstand reagirt und schmeckt sauer, verbrennt unter Kohleabscheidung, oft unter Verbreitung eines schwachen harzartigen Geruches und manchmal mit Hinterlassung einer kleinen Menge von Asche, bestehend aus kohlensaurem Kalk und Eisenoxyd. Von Weingeist wird er mit gelblicher Farbe aufgenommen, bei manchem Wasser oft nur ein Theil desselben, während in kleiner Quantität eine weissliche Masse zurückblieb, die alkalische Erden und organische Stoffe enthielt. Mit Kupfer- und Eisensalzen entstanden in der wässrigen Lösung des Rückstandes deutliche Fällungen. Die Prüfungen auf Stickstoff ergaben ein negatives Resultat. In dem bei der letzen Operation erhaltenen Schwefelblei konnte keine organische Substanz nachgewiesen werden.

---

## Ueber äthylschweflige Säure.

Von Georg Wischin.

(Ann. Ch. Pharm. 139, 364.)

Um zur Synthese der Aethylschwefelsäure zu gelangen, liess der Verf. Zinkäthyl auf Schwefelsäure-Anhydrid einwirken. Etwa 5 Grm. Zinkäthyl wurden in ein dünnwandiges Proberöhrchen eingeschmolzen, in ein zweites Röhrchen die äquivalente Menge Schwefelsäure-Anhydrid gebracht, darauf beide Röhrchen in ein weiteres dickwandiges,

mit Rosolsäure gefülltes und darauf zugeschmolzenes Glasrohr gebracht und durch Aufklopfen zerschellt. Die beiden Substanzen wirken mit solcher Heftigkeit auf einander ein, dass leicht Explosion eintritt. Beim Oeffnen der vollsändig erkalteten Röhre strömt viel Gas aus, welches brennbar ist und einen höchst unangenehmen Geruch nach organischen Schwefelverbindungen besitzt. Zuletzt entweichen bedeutende Quantitäten von schwefliger Säure. Der ganz feste und durch ausgeschiedene Kohle schwarz gefärbte Röhreninhalt entwickelt mit Salzsäure übergossen Schwefelwasserstoff und ist hauptsächlich ein Gemenge von schwefelsaurem Zink, Schwefelzink, etwas metallischem Zink und dem Zinksalz der äthylschwefligen Säure. Durch Kochen der in Wasser gelösten und darauf filtrirten Masse mit Barytwasser und Entfernen des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure wurde reines äthylschwefligsaures Barynm erhalten. Es hatte sich demnach nicht, wie erwartet war, Aethylschwefelsäure, sondern äthylschweflige Säure gebildet. Dieselbe Säure, und nicht, wie Hobson angiebt, äthyltrithionige Säure, bildet sich auch beim Einleiten von schwefliger Säure in eine wasserklare, mit etwa dem 50fachen Volumen Aether bereitete Zinkäthyllösung. Das so erhaltene *Zinksalz* $(C_2H_5SO_2)_2Zn + H_2O$ schied sich aus der heissen alkoholischen Lösung beim Erkalten in weichen, perlmutterglänzenden Schüppchen ab, die weit unter 100° schmolzen, aber bei einer beträchtlich über 100° liegenden Temperatur ihr Wasser nicht verloren. Es war in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leichter, in kochendem Alkohol schwer, in kaltem Alkohol und Aether nicht löslich.

*Aethylschwefligsaures Baryum* $(C_4H_5SO_2)_2Ba$ setzt sich beim Eindampfen seiner Lösung im Vacuum in Krystallrinden ab und ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol sehr schwer löslich.

*Aethylschwefligsaures Silber* $C_4H_5SO_2,Ag$ krystallisirt in harten, stark glänzenden Blättchen, die sich auch bei Lichtabschluss etwas schwärzen und in Wasser ziemlich schwer löslich sind.

*Aethylschwefligsaures Kupfer* $(C_4H_5SO_2)_2Cu$ setzt sich beim Verdunsten im Vacuum in blassgrün gefärbten krystallinischen Krusten ab. Beim Verdunsten der concentrirten Lösung im Wasserbade wird das Salz braun und zersetzt sich unter Ausgabe übelriechender Dämpfe.

Die freie äthylschweflige Säure blieb beim Verdunsten im Vacuum als dicker Syrup zurück. Wird dieser tropfenweise zu Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht gesetzt, so verläuft die Reaction ruhig ohne stürmische Einwirkung. Nachdem die Entwicklung salpetriger Dämpfe aufgehört hatte, wurde die Flüssigkeit einige Zeit gekocht und dann im Wasserbade die Salpetersäure vollständig verjagt. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst, wobei sich eine nicht unbeträchtliche Menge einer Substanz in Oeltropfen ausschied, welche sehr bald zu wohlausgebildeten, in Wasser unlöslichen Krystallen erstarrten. Der Verf. hat diese Substanz nicht näher untersucht. Die filtrirte Lösung enthielt Aethylschwefelsäure.

---

## Ueber benzolschweflige Säure.[1])

Von Robert Otto und Heinrich Ostrop.

Die benzolschweflige Säure wurde bekanntlich zuerst von Kalle (Ann. Ch. Pharm. 115, 354; 119, 153) dargestellt; man erhält das Zinksalz derselben, wenn man *Zinkäthyl* auf in wasser- und alkoholfreiem Aether gelöstes *Sulfobenzolchlorür* einwirken lässt. $2C_6H_5ClSO_2 + (C_2H_5)_2Zn = 2C_2H_5Cl + C_{12}H_{10}ZnS_2O_4$. Kalle selbst nennt die Methode „umständlich und wenig ergiebig". Mit Leichtigkeit erhält man die Säure durch Einwirkung von *Natriumamalgam* auf in *reinem* Aether gelöstes *Sulfobenzolchlorür* und Zersetzung des dabei (neben Kochsalz) entstehenden *benzolschwefligsauren Natriums*[2]) mit Salzsäure. $C_6H_5ClSO_2 + 2Na = C_6H_5NaSO_2 + NaCl$. Die Ausbeute von Säuren kann bei Beobachtung gewisser Vorsichtsmaassregeln an $^2/_3$ der theoretischen betragen. Dazu gehört, dass 1. Wasser und Alkohol möglichst vollständig ausgeschlossen werden, 2. nicht zu grosse Mengen Chlorür auf einmal (höchstens 50—60 Grm.) verarbeitet werden, 3. der Sauerstoff möglichst fern gehalten und durch Abkühlung die Heftigkeit der Reaction gemässigt wird.

Mit Hülfe dieser Reaction kann man aus dem *Sulfotoluolchlorür* die *toluolschweflige Säure*, aus dem *Sulfoxylolchlorür* die *xylolschweflige Säure* darstellen.

Bei der Darstellung der benzolschwefligen Säure entsteht ein bereits von Kalle beobachtetes Nebenproduct, ein gelbliches, unangenehm süsslich riechendes Oel, welches durch Umkrystallisiren aus Wasser, worin es nicht löslich, von der Säure getrennt werden kann. Die Eigenschaften und Constitution dieser Verbindung sollen in einer besondern Mittheilung dargelegt werden.

Die benzolschweflige Säure bildet grosse, zolllange, federfahnenförmig gestreifte farblose oder schwach gelblich gefärbte, stark glasglänzende Scalenoëder, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung röthet Anfangs Lackmuspapier, dann bleicht sie es wie schweflige Säure. Schmelzpunct 68—69°. An der Luft wird sie bald feucht, zerfliesst und geht in *Sulfobenzolsäure* über, indem sie ein Atom Sauerstoff aufnimmt. Auf diese Weise erhaltene, über Schwefelsäure getrocknete, krystallisirte Sulfobenzolsäure zeigte nach der Analyse die Zusammensetzung: $2C_6H_6SO_3 + 3H_2O$.

Darstellung von Salzen der benzolschwefligen Säure hielten wir für überflüssig, da bereits von Kalle eine genügende Anzahl beschrieben worden ist.

---

1) C = 12; O = 16; S = 32.

2) Kalle schreibt benzylschweflige Säure. Wir haben den Namen: benzolschweflige Säure, entsprechend der Benzolschwefelsäure, vorgezogen. C. Friedel (rep. de chim. pur. 4, 144) schlägt den Namen Sulfophenylhydrür vor.

In mässig *concentrirter Salpetersäure* löst sich beim Erwärmen die benzolschweflige Säure, die Lösung enthält *Sulfobenzolsäure* und *Nitrosulfobenzolsäure*. Anders verhält sich *rothe, rauchende* Salpetersäure. In dieser löst sich jene unter beträchtlicher Temperaturerhöhung schon bei gewöhnlicher Temperatur auf; aus der Lösung lässt sich durch Wasserzusatz eine weisse, aus heissem Alkohol in soliden Rhomboëdern anschiessende Verbindung abscheiden, welche zahlreichen, mit Material von verschiedenen Darstellungen gewonnenen Analysen zufolge die empirische Zusammensetzung $C_{18}H_{16}N_2S_3O_6$ besitzt. Sie schmilzt bei 98,5⁰, ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in heissem Alkohol und Aether. Auf dem Platinblech erhitzt, schmilzt sie und verpufft sodann schwach. Die Constitution derselben ist noch durch Versuche aufzuhellen. Das Filtrat von dieser Verbindung enthält *freie Schwefelsäure*, kleine Mengen von *Nitrobenzol* und (in grösster Menge) *Nitrosulfobenzolsäure*. Das aus dieser dargestellte Baryumsalz besass, bei 120⁰ getrocknet, die Zusammensetzung $C_{12}H_8(NO_2)_2BaS_2O_6$ und bildete kleine weisse, warzenförmig gruppirte Nadeln, die in heissem Alkohol und Wasser leicht löslich waren.

Die Entstehung der Verbindung $C_{18}H_{16}N_2S_3O_6$ *allein*, von der in der Salpetersäure enthaltenen *salpetrigen Säure* ausgehend, lässt sich durch folgende Gleichung wiedergeben:

$$3C_6H_6SO_2 + 2NHO_2 = C_{18}H_{16}N_2S_3O_6 + 2H_2O + 2O$$

während die folgende Gleichung ihre Bildung nebst der der anderen Zersetzungsproducte von der *Salpetersäure* ausgehend interpretirt:

$$5C_6H_6SO_2 + 6NHO_3 = \underset{\text{neue Verbindung}}{C_{18}H_{16}N_2S_3O_6} + \underset{\text{Nitrosulfobenzolsäure}}{C_6H_5(NO_2)SO_3}$$

$$+ \underset{\text{Nitrobenzol}}{C_6H_5(NO_2)} + 4H_2O + SH_2O_4 + 2NO_2 + 3O.$$

Lässt man auf in Wasser suspendirte benzolschweflige Säure *Brom* einwirken, so entsteht unter *Austritt* von *Bromwasserstoff Sulfobenzolbromür*. Der Zusammensetzung nach könnte man die Verbindung auch für *brombenzolschweflige Säure* halten.

$$\underset{\text{Sulfobenzolbromür}}{\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ SO_2 \\ Br \end{matrix}\right\}} = \underset{\text{brombenzolschweflige Säure.}}{\left.\begin{matrix} C_6H_4Br \\ SO \\ H \end{matrix}\right\} O}$$

Ihrem chemischen Verhalten nach muss man sie aber für Sulfobenzolbromür ansehen. Lässt man auf dieselbe Ammoniak einwirken, so erhält man *nicht das Ammoniumsalz* der *brombenzolschwefligen Säure*, sondern unter Bildung von *Bromammonium Sulfobenzolamid*. Dasselbe ist mit dem aus dem Sulfobenzolchlorür auf gewöhnlichem Wege dargestellten identisch und schmilzt bei 149⁰, *nicht*, wie man in Lehrbüchern angegeben findet, bei 128⁰.

Das Sulfobenzolbromür bildet ein farbloses, eigenthümlich riechendes, in einer Kältemischung von salpetersaurem Ammon noch nicht fest werdendes, in Wasser unlösliches, in Alkohol und Aether lösliches Oel.

Ueber die Einwirkung von *Phosphorsuperchlorid* auf benzolschweflige Säure liegen von Kalle schon einige Angaben vor. Beim Mischen von 1 Mol. Säure mit *2 Mol.* $PCl_5$ verflüssigt sich das Gemisch unter Bildung von viel HCl und $PCl_3O$; das dabei entstehende Chlorür ging, als es zur Entfernung der beigemengten P-Verbindungen u. s. w. in Wasser gegossen wurde, bei der dabei eintretenden heftigen Reaction verloren. Wir erhielten durch Einwirkung *gleicher Molecüle* Säure und $PCl_5$ nach Entfernung der P-Verbindungen u. s. w. durch Wasser ein gelbliches Oel, nach Sulfobenzolchlorür, hinterher beim Verdunsten an den Händen, angenehm ätherartig riechend. Dieses Oel ist ein Gemisch von *viel Sulfobenzolchlorür* mit *wenig einer andern Verbindung*, deren Isolirung uns bis jetzt nur unvollständig gelang.

Der Versuch, die Trennung beider Verbindungen durch Destillation im Vacuo zu bewerkstelligen, schlug fehl, da das Oel sich dabei zersetzte. Weingeistiges Kali wirkt heftig ein; beim Verdünnen mit Wasser nach Beendigung der Reaction scheidet sich ein öliges, eigenthümlich riechendes Product aus, dessen Quantität zu einer Untersuchung nicht hinlangte, da es ausserdem ein Gemisch mehrerer Körper war; in der Lösung war ausser Chlorkalium sulfobenzolsaures Kalium enthalten. Beim Erwärmen mit wässrigem Ammon löste sich der grösste Theil des Oeles unter Entstehung von Sulfobenzolamid. Das ungelöst bleibende war eine harzige bräunliche Masse, deren Natur wiederum wegen der kleinen Menge und weil sie ebenfalls ein Gemisch war, nicht ermittelt werden konnte. Mit dem letzten Reste des Oeles, welcher uns zu Gebote stand, verfuhren wir endlich in folgender Weise. Wir stellten ihn mit einem Ueberschusse von wässrigem Kali mehrere Tage lang hin, indem häufig umgeschüttelt wurde; dadurch löste sich ganz allmälig das Sulfobenzolchlorür zu sulfobenzolsaurem Salz auf; es blieb eine kleine Menge eines öligen Productes zurück, welches nach dem Reinigen, Trocknen im Vacuo u. s. w. bei der Analyse Zahlen gab, welche annähernd zu der Formel $C_{12}H_{10}S_2O_4$ stimmten; die Abweichungen waren durch einen kleinen Rückhalt von Sulfobenzolchlorür bedingt. Die Entstehung einer solchen Verbindung als bewiesen angenommen, verläuft sodann die Reaction zwischen benzolschwefliger Säure und Phosphorchlorid nach 2 Richtungen:

$$\text{I. } C_6H_6SO_2 + PCl_5 = C_6H_5ClSO_2 + PCl_3 + HCl.$$
$$\text{II. } 2C_6H_6SO_2 + PCl_5 = \underbrace{C_{12}H_{10}S_2O_4}_{\text{neue Verbindung}} + PCl_3O + 2HCl.$$

Daraus erklärt sich sodann ferner das massenhafte Auftreten von HCl und, was schon Kalle beobachtete, von $PCl_3O$.

Die Verbindung $C_{12}H_{10}S_2O_4$ besass einen eigenthümlichen Geruch, war unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether und

ward in feuchter Luft (wahrscheinlich durch Aufnahme von $H_2O$) augenblicklich milchig trübe. Der Versuch soll mit grösseren Mengen Säure wiederholt werden.

Greifswald, Anfang October 1866.

## Beitrag zur Kenntniss des Luteolin.

Von Dr. Friedrich Rochleder.

(Akd. z. Wien. 54. [1866].)

Der Verf. hat Herrn Breuer veranlasst, Luteolin darzustellen und die Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat auf das Luteolin zu untersuchen. Wau wurde mit Wasser, dem der achte Theil von 50 procentigem Alkohol zugesetzt war, ausgekocht, das Decoct siedend heiss abcolirt und in einem offenen Kessel erhitzt, bis der Alkohol verjagt war. Beim Erkalten schieden sich graue Flocken von unreinem Luteolin ab, die auf Filtern gesammelt wurden. Dieses unreine Luteolin wurde in der kleinsten, erforderlichen Menge heissen Weingeistes gelöst, die Lösung in Wasser filtrirt und die trübe Flüssigkeit zum Sieden gebracht. Nach dem Erkalten wurde das abgeschiedene Luteolin wieder auf einem Filter gesammelt und nach der Vorschrift Moldenhauer's weiter gereinigt. Man fand später, dass ein Gemisch von Wasser und Glycerin sich gut zum Krystallisiren des Luteolin eignet. Herr Breuer hat das Luteolin mit Kalihydrat geschmolzen, die Schmelze in verdünnter Schwefelsäure gelöst und diese Lösung mit erneuten Mengen von Aether ausgezogen. Der Aether wurde abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst, mit Bleizuckerlösung gefällt, die vom Bleiniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit und auf ein geringes Volum eingedampft, durch Bleizucker abermals gefällt und die vom Bleiniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit abermals durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit. Nach Eindampfen im Wasserbade und ruhigem Stehen in einem Exsiccator schieden sich Krystalle von Phloroglucin in reichlicher Menge ab, leicht erkennbar an ihrer Form, ihrem süssen Geschmacke, ihrer Eisenreaction und Analyse.

Die durch Bleizucker erhaltenen Fällungen wurden in Wasser vertheilt durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit zur Vertreibung des Schwefelwasserstoffes erwärmt und im Vacuo über Schwefelsäure eingedampft. Die auf diese Art erhaltene Masse von Krystallen wurde in Aether gelöst, worin eine kleine Menge eines schmierigen, violetten Nebenproductes ungelöst blieb, der Aether verjagt, der Rücktand in Wasser gelöst und die Lösung über Schwefelssäure im Vacuo zur Krystallisation gebracht.

Die fast farblosen Krystalle in wässriger Lösung mit Eisenchlorid versetzt, geben die blaugrüne Färbung der Protocatechusäure, die durch Sodalösung in Roth überging. Auch die Analyse zeigte diese Säure an.

Wie die Entwicklung von Wasserstoffgas bei dem Schmelzen von Luteolin mit Kalihydrat beweist, ward die Spaltung in Protocatechusäure und Phloroglucin unter Aufnahme von Sauerstoff bewirkt. Nimmt man die von Moldenhauer berechnete Formel $C_{40}H_{14}O_{16}$ als den richtigen Ausdruck der Zusammensetzung des Luteolin an, so würde die folgende Gleichung den Vorgang ausdrücken:

$$C_{40}H_{14}O_{16} + 4HO + 4O = 2(C_{12}H_6O_6) + C_{14}H_6O_8 + C_2O_4.$$

Man kann nämlich das Luteolin ebensowohl als eine Phloroglucinverbindung, wie als eine Morinverbindung ansehen. In ersterem Falle wäre das Luteolin der neutrale Aether der Säure $= C_{16}H_6O_8$ und diese Säure zweibasisch $2C_{12}H_6O_6 + C_{16}H_6O_8 - 4HO = C_{40}H_{14}O_{16}$, im zweiten Falle wäre das Luteolin die Verbindung des Morin mit einer der Protocatechusäure homologen Säure:

$$\underbrace{C_{24}H_8O_{10}}_{\text{Morin}} + C_{16}H_8O_8 - 2HO = C_{40}H_{14}O_{16}$$

Die Menge des Phloroglucin ist so bedeutend im Vergleich zur Ausbeute an Protocatechusäure, das die Bildung von zwei Aequivalaten Phloroglucin gegen ein Aequivalent Protocatechusäure in der That stattzufinden scheint.

## Ueber die Basicität der Ferulasäure.

Von H. Hlasiwetz.

Diese Zeitschrift (N. F. 2, 475) enthält eine Mittheilung von Herrn Erlenmeyer „über das Nelkenöl", welches auf seine Veranlassung Herr Curtze mit schmelzendem Kali oxydirt hat, wobei Protocatechusäure und Essigsäure erhalten wurden.

Vier Monate früher habe ich über denselben Versuch, den ich in Gemeinschaft mit A. Grabowski ausgeführt habe, an die k. Wiener Akademie berichtet (s. Akademieber. vom 12. April; diese Zeitschrift N. F. 2, 393).

Wir gingen von der Ansicht aus, dass die Eugensäure zur Ferulasäure in derselben Beziehung steht, wie die Essigsäure zur Oxalsäure. Dieser entgegen behauptet Herr Erlenmeyer, dass nach ihrem Verhalten weder das Nelkenöl eine einbasische, noch die Ferulasäure eine zweibasische Säure sein könne, denn das erstere enthielte die Gruppe C.O.OH gar nicht, und die Ferulasäure sie nicht zweimal. Er denkt sich vielmehr ihre Constitution nach folgendem Schema:

| Nelkenöl | Ferulasäure. |
| --- | --- |
| OH | OH |
| $CH_3.OCH_3$ | $CH_3.OCH_3$ |
| $\overset{\prime}{C}H$ | $\overset{\prime}{C}H$ |
| $\overset{\prime\prime}{C}H$ | $\overset{\prime\prime}{C}H$ |
| $CH_3$ | C.O.OH |

Ich weiss nicht, aus welchem Grunde Herr Erlenmeyer ignorirt, dass auch ein zweibasisches Kaliumsalz der Ferulasäure beschrieben ist (Ann. Chem. 138, 67 oder diese Zeitschr. N. F. 2, 295). Genügte ihm aber dieses eine Salz nicht, so kann ich jetzt noch ein zweibasisches Baryumsalz anführen, welches ich, nachdem ich seinen Aufsatz gelesen, dargestellt habe. Es entsteht sehr leicht, wenn man Ferulasäure zuerst mit kohlensaurem Baryt absättigt und zu der filtrirten Lösung des so gebildeten einbasischen Baryumsalzes eine concentrirte Lösung von Aetzbaryt setzt.

Erhitzt man bei Luftabschluss die gelb gewordene Mischung, so fällt augenblicklich das zweibasische Salz in kleinen gelben glänzenden Krystallen heraus, die durch Waschen mit warmem Wasser gereinigt werden.

Es gab, bei 140° getrocknet, 41,5 Proc. Baryum, entsprechend der Formel $\text{€}_{10}H_8BaO_4$, welche 41,7 Proc. verlangt.

Diesen Salzen nach muss ich die früher ausgesprochene Ansicht, die Ferulasäure sei zweiatomig (Ann. Chem. 138, 67 oder diese Zeitschr. N. F. 2, 295), aufrecht erhalten und ich bin auch nach den Argumenten des Herrn Erlenmeyer noch keineswegs von der Unzulässigkeit der zwischen ihr und der Ferulasäure angenommenen Beziehung überzeut, einer Beziehung, welche empirisch genommen, dieselbe bleibt, ob man nun zu einem Vergleich Substanzen von gleicher, oder solche von verschiedener Kohlenstoffbindungsreihe, d. h. Substanzen aus der Fettsäurereihe oder aus den „aromatischen" Reihen entlehnt.

Muss übrigens die Basicität der Verbindungen davon abhängig sein, wie viele Mal sich der Complex C.O.OH in derselben findet, so entsprechen dieser Forderung noch folgende Gruppirungen:

| I | | | II | |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| $C_6H_4.CH_3$ | $C_6H_4.COOH$ | | $C_6H_3.COOH.CH_3$ | $C_6H_3.COOH.COOH$ |
| CH | CH | und | $CH_2$ | $CH_2$ |
| C.O.OH | C.O.OH | | $CH_3$ | $CH_3$ |
| $CH_3$ | $CH_3$ | | | |
| Eugensäure | Ferulasäure | | Eugensäure. | Ferulasäure |

von denen mir II die Verhältnisse der beiden Säuren am besten zu erklären scheint.

---

## Vorläufige Notiz über ein neues Metall.

Von C. Meinecke und H. Rössler in Braubach a/Rh.

Bei einer Mineralanalyse haben wir einen bisher unbekannten Grundstoff gefunden. Er scheint sich den Alkalimetallen anzuschliessen und giebt im Spectroskop vier scharfe dunkelblaue Linien von bedeutend stärkerer Brechung als die Indiumlinie. Wir werden in kurzer Zeit eine ausführliche Abhandlung über Vorkommen und Eigenschaften dieses Stoffes erscheinen lassen.

Braubach, October 1866.

---

**Ueber das Verhalten von Natronkalk, Kalilauge, Kalihydrat und Kalibimsstein gegen kohlensäurehaltige Luft.** Von R. Fresenius. Der Verf. hat diese Absorptionsmittel bezüglich der Raschheit und Vollständigkeit ihrer Wirkung geprüft. Die Versuche, bei denen ein durch Schwefelsäure und Chlorcalcium getrocknetes Gemisch von 1 Vol. reiner Kohlensäure und 2 Vol. atmosphärischer Luft angewandt wurde, ergaben folgende Resultate: 1. *Kalilauge* hat den Vorzug der leichtesten Herstellung. Sie nimmt sehr viel Kohlensäure auf, kann diese aber einem Gasgemenge nur bei langsamem Gasstrom vollständig entziehen; 2. *Natronkalk* entzieht einem Gasgemenge auch bei sehr raschem Strome die Kohlensäure vollständig und ist daher ein treffliches Absorptionsmittel. Handelt es sich um die Aufsaugung mässiger Kohlensäuremengen, so genügt es dem Zwecke allein, soll dagegen sehr viel Kohlensäure absorbirt werden, so wendet man es zweckmässig in Verbindung mit Kalilauge an und zwar so, dass das Gas erst letztere, dann das Natronkalkrohr passirt; 3. *Kalibimsstein* (s. Allgren, Ann. Ch. Pharm. 124, 59) nimmt ebenfalls, auch bei raschem Strome, die Kohlensäure vollständig auf, steht aber dem Natronkalk darin nach, dass er bei gleichem Volumen weniger Kohlensäure aufsaugt, als dieser. Da bei rascher Absorption Erhitzung eintritt, so muss bei Kalibimssteinröhren ebenso wie bei den Natronkalkröhren, wenn es sich um Wägung der aufgenommenen Kohlensäure handelt, durch eine Chlorcalciumschicht das abdunstende Wasser im Rohre zurückgehalten werden; 4. *gekörntes Kalihydrat* hält bei raschem Gasstrom die Kohlensäure nicht vollständig zurück und steht daher in dieser Hinsicht dem Natronkalk und Kalibimsstein effectiv nach. Bei langsamerem Strom lässt es zwar den Zweck erreichen und nimmt auch viel Kohlensäure auf, der Umstand aber, dass es dabei feucht wird und die Röhren unter Umständen verstopft, macht es weniger empfehlenswerth. (Zeitschr. anal. Chem. 5, 87.)

---

**Ueber den Einfluss verschiedener Nahrungsmittel auf den Ammoniak- und Salpetersäuregehalt der Pflanzen.** Von Dr. H. Hosäus. Eine Reihe von Vegetationsversuchen, bei denen zu Versuchspflanzen Zwiebeln (Allium Cepa) und Erbsen (Pisum sativum) dienten, ergaben folgendes Resultat: Bei den Zwiebeln konnte der Gehalt an Ammoniak und Salpetersäure durch betreffende Salzgemische nicht erhöht werden. Die Salpetersäure, die sie im Sommer zeigen, ist durch Oxydation des Ammoniaks entstanden und es ist wahrscheinlich, dass sie im Herbst durch Reduction wieder in Ammoniak umgewandelt wird. Dass sie keine Salpetersäure aufzunehmen vermögen, zeigen die erhaltenen Zahlen deutlich. Während die Wurzeln, auch von den Zwiebeln, die nur in Ammoniaksalz enthaltender Lösung gewachsen waren, 0,5 und 0,3 Proc. $NO_5$ enthalten, ergaben die Zwiebeln nur 0,084 Proc., dieselbe Menge, die ursprünglich in ihnen enthalten war. Die Erbsen dagegen sind im Stande, sowohl Ammoniak als

auch Salpetersäure im Verlauf ihrer Entwickelung aufzunehmen und zwar mehr, als zu ihrem Gedeihen nöthig. Bei allen Versuchen ergab sich, dass, je grösser die Menge des vorhandenen Ammoniaks und der Salpetersäure ist, um so schlechter das Wachsthum der Pflanzen erscheint und um so geringer der Ernteertrag an vollständig ausgebildeten keimungsfähigen Samen ist. Diejenigen, welche in mit salpetersauren Salzen gedüngtem Torf gewachsen waren, hatten einen dreimal grösseren Ernteertrag geliefert, als die in mit Ammoniaksalzen behandelten Boden. Die Düngung mit den vereinigten Salzen hatte keinen grösseren Ertrag zur Folge, als diejenigen mit nur Ammoniaksalzen. Die mit salpetersauren Salzen gedüngten Erbsen und Zwiebeln enthielten Ammoniak, die mit Ammoniaksalzen behandelten Salpetersäure und zwar mehr, als die vorigen. Es ist dies wohl ein Beweis, dass das Ammoniak in Salpetersäure übergeführt worden ist und dürfte nicht unwesentlich für die Knop'sche Ansicht sprechen.

(Arch. Pharm. 127, 237.)

---

**Ueber das Vorkommen von Dextrin in den Pflanzen.** Von Dr. Arthur Busse. Der Verf. hat die Körner der Getreidearten, Kartoffeln, das Periderm von Boletus cervinus und die Galläpfel auf ihren Gehalt an Dextrin untersucht und ist dadurch zu dem Resultate gelangt, dass das Dextrin durchaus nicht allgemein verbreitet im Pflanzenreich ist und dass es da, wo es auftritt, stets nur in sehr geringer Menge vorkommt. Es ist ihm daher nicht die physiologische Bedeutung zuzuschreiben, welche Mulder demselben vindicirt, die Hauptrolle wird vielmehr dem in lebenskräftigen Pflanzenzellen überall auftretenden Zucker anheimfallen.

(Arch. Pharm. 127, 214.)

---

**Notiz über den Aethyl-Hexyläther.** Von C. Schorlemmer. Wenn Hexylchlorür in einer zugeschmolzenen Röhre mit alkoholischem Kali erhitzt wird, scheidet sich Chlorkalium ab und auf Wasserzusatz wird ein leichtes Oel erhalten, welches nach Cahours und Pelouze hauptsächlich aus Hexylen besteht, aber noch andere Substanzen enthält. Bei der Darstellung von Hexylen nach dieser Methode erhielt der Verf. eine gewisse Quantität einer Flüssigkeit, welche constant bei 131—133 siedete und nach der Formel $C_8H_{18}\Theta$ zusammengesetzt war. Diese Substanz ist, wie die Entstehung derselben beweist, Aethyl-Hexyläther $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_6H_{13}\end{matrix}\right\}\Theta$. Er ist eine farblose, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit von stark ätherischem Geruch, ähnlich dem des Aethyl-Amyläthers. Das spec. Gewicht wurde gefunden bei 16,5° = 0,7752, bei 30° = 0,7638, bei 63° = 0,7344.

Bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Hexylchlorür finden also 2 Reactionen statt:

$$1.\ C_6H_{13}Cl + KH\Theta = C_6H_{12} + H_2\Theta + KCl,$$

$$2\ C_6H_{13}Cl + C_2H_6\Theta + KH\Theta = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_6H_{13}\end{matrix}\right\}\Theta + H_2\Theta + KCl.$$

(Chem. Soc. J. 4, 357. Sept. 1866.)

---

**Ueber die Reduction der Stickstoffoxyde durch metallisches Kupfer bei der organischen Analyse.** Von W. Thorp. Vor einigen Jahren (Phil. Transact. 147, 63) hat Frankland angegeben, dass bei der Stickstoffbestimmung nach der Methode von Dumas stets, wenn auch noch so viel Kupfer vorgelegt wird, ein Theil des Stickstoffs als Stickoxyd entweiche. Da diese Versuche in einem gewöhnlichen Kohlenofen ausgeführt wurden und möglicher Weise dabei die Temperatur nicht hoch genug war, hat der Verf. unter Frankland's Leitung mit Hülfe eines Hofmann'schen Verbrennungsofens eine Reihe von Versuchen ausgeführt, bei denen ein Gemisch von Stickoxyd mit dem doppelten Volumen Kohlensäure über

stark oder schwach glühendes Kupfer, rasch oder langsam mit oder ohne Beimengung von Wasserdämpfen geleitet wurde. Aus diesen Versuchen zieht der Verf. den Schluss, dass bei mässiger Geschwindigkeit und hoher Temperatur bei Dumas' Methode die ganze Menge von Stickstoff als solcher entweiche. Bei Gegenwart von sehr viel Wasserdampf kann man sich zwar nicht auf die vollständige Reduction des Stickoxyds mit Sicherheit verlassen, aber die Quantität, welche sich der Reduction entzieht, ist so gering, dass selbst, wenn die Substanz 20 Proc. Stickstoff enthält, der Fehler höchstens 0,75 Proc beträgt. (Chem Soc. J. 4, 359.)

---

**Ueber die quantitative Ermittelung des im Wasser gelösten Stickstoff- und Sauerstoffgases.** Von Otto Helm. Der Verf bedient sich dazu eines kleinen Apparates, welcher aus zwei calibrirten Röhren besteht, die geradlinig an ihrem einen Ende durch eine mit einem Glashahn versehene kurze Röhre verbunden sind. Die eine Röhre hat vom Glashahn bis zur Mündung einen Inhalt von 30 Cc. und ist in Cubikmillimeter getheilt, die andere ist mit einem gut schliessenden Pfropfen versehen, fasst circa 10 Cc. und ist vom Glashahne ab in 100 gleiche Theile getheilt. Die kleinere Röhre wird vor ihrem Gebrauche ganz mit luftfreiem Wasser gefüllt und auf beiden Seiten verschlossen. Die grössere wird mit luftfreier Kalilauge von 1,2 spec. Gew. gefüllt und in ein grösseres Gefäss mit Kalilauge hineingestülpt. In diese Röhre wird die aus dem zu untersuchenden Wasser durch Erhitzen ausgetriebene Luft hineingeleitet. Die Kohlensäure wird von der Kalilauge absorbirt, jedoch ist es zur völligen Absorption derselben nothwendig, das in der Röhre bleibende Luftquantum noch mit ein wenig Kalilösung zu schütteln. Dann wird die Mündung der Röhren in ein grösseres mit Wasser gefülltes Gefäss übergeführt, und nachdem die Temperatur des Wassers ermittelt ist, der Wasserspiegel des äussern Gefässes mit dem in der Röhre befindlichen gleichgestellt und abgelesen. Jetzt wird der die beiden Glasröhren verbindende Hahn geöffnet und so viel des Luftgemisches in die obere Röhre hineingelassen, als darin Raum hat. Nachdem wieder die Wasserspiegel gleichgestellt, wird der Hahn geschlossen, der Apparat aus dem Wasser gehoben und die Mündung der jetzt mit der Luftart gefüllten kleineren Röhre in ein mit Quecksilber angefülltes Gefäss gestülpt, der Pfropfen unterhalb des Quecksilbers aus der Röhre entfernt und in die Röhre selbst eine den Sauerstoff entziehende Substanz hineingeschoben. Dazu eignet sich nach des Verf.'s Erfahrungen befeuchteter Phosphor am besten. Man lässt damit mehrere Tage bei einer Temperatur über 12° stehen, zieht während dieser Zeit den Phosphor einige Male heraus und befeuchtet ihn von Neuem. Findet keine Abnahme des Gasgemenges mehr statt, so wird die Temperatur des Quecksilbers der des vorher angewandten Wassers gleichgestellt, die Röhre so weit herausgezogen, dass der Spiegel innen und aussen gleich hoch ist und abgelesen. Die so ermittelte Zahl drückt genau den Procentgehalt des in der Luft enthaltenen Stickstoffs aus. (Zeitschr. anal. Chem. 5, 58.)

---

**Ueber den Einfluss, welchen der Harn auf die Modification einiger chemischen Reactionen ausübt.** Von Prof. Giovanni Bizio. Es ist bekannt, dass sich das Jod im Harn nur äusserst schwierig mit den gewöhnlichen Reactionen nachweisen lässt und dass selbst stark gebläuter Stärkekleister durch Schütteln mit Harn entfärbt wird. Dasselbe gilt vom Brom. Bei Versuchen mit Harn, der beträchtliche Quantitäten Brom enthielt, trat nach dem Zusatz von Chlorwasser und Schütteln mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff die Reaction gar nicht, oder doch nur sehr schwach ein. Die Ursache dieser Erscheinung ist aber beim Brom eine andere, als beim Jod. Die Reaction des Jods wird durch eine reine Harnstofflösung nicht merkbar beeinflusst, wohl aber die des Broms. Eine Quantität Bromkalium, welche in Wasser gelöst, hinreichte eine bestimmte Menge Chloro-

form prächtig orangeroth zu färben, gab nur eine schwach gelbliche Färbung, wenn als Lösungsmittel eine gleiche Quantität Harnstofflösung angewandt wurde, ja, als bei dem ersten Versuch einige Krystalle Harnstoff in das Proberöhrchen gebracht wurden, verschwand nach dem Umschütteln die orangerothe Farbe des Chloroforms fast momentan. Mehrere andere organische Materien und unter diesen Milchsäure und Traubenzucker, üben auf das Sichtbarwerden des Broms gar keinen Einfluss aus, Albumin verzögert nur die Reaction. Ein anderes Hinderniss, welches dem Nachweis des Broms im Harn entgegentritt, besteht darin, dass der Schwefelkohlenstoff und das Chloroform, und zwar das erstere mehr als das zweite, wenn man sie mit Harn schüttelt, sich in ganz kleine Tröpfchen zertheilen, die auch nach dem Absetzen getrennt bleiben und eine undurchsichtige Masse bilden, welche die von einer kleinen Menge Brom herrührende schwache Färbung schlecht wahrnehmen lässt. Beide Hindernisse lassen sich dadurch beseitigen, dass man den Harn vor der Prüfung der Dialyse unterwirft. Allerdings sind die Körper, welche das Erkennbarwerden des Broms verhindern, auch Krystalloïde, aber es ist bekannt, dass auch bei diesen das Diffussionsvermögen verschieden ist. Darauf wenigstens scheint es zu beruhen, dass der Verf. in dem dialysirten Harn stets das Brom erkennen konnte, wenn dasselbe vorher nicht nachweisbar war. (Zeitschr. anal. Chem. 5, 51.)

---

**Chemische Untersuchungen des Gehirns.** Von A. E. Bourgoin. Nach den Analysen des Verf. besteht das Gehirn aus: 80,00 Proc Wasser, 1,70 Proc. Cerebrin, 7,80 Proc. Cholesterin und Fett, 2,28 Proc. löslichem und 6,82 Proc. unlöslichem Eiweisskörper und 1,40 Proc. wässrigem Auszug (stickstoffhaltige Substanz). Das reine Cerebrin enthält keinen Phosphor. Bei der Analyse desselben erhielt der Verf.: $C = 66{,}35$ Proc., $H = 10{,}96$, $N = 2{,}29$, $\Theta = 20{,}38$ Proc. Diese Zahlen nähern sich sehr den von Fremy gefundenen, aber sie lassen sich mit der von Müller aufgestellten Formel $C_{17}H_{33}N\Theta_3$ nicht in Einklang bringen, vielmehr passen sie für eine Formel $C_{36}H_{71}N\Theta_8$, die als $2(C_{18}H_{34}\Theta_4) + NH_3 - H_2\Theta$[1], d. i. als ein Amid der Dioxyoleïnsäure betrachtet werden kann. (J. pharm. 3, Juin 1866, 420.)

---

**Galvanische Ketten.** Von Monthiers. In ein Cylinderglas wird ein Cylinder von Eisen oder Gusseisen gestellt und in das Innere des Letzteren ein Kohlenstück. Das Gefäss wird mit durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser gefüllt. Ist die Flüssigkeit stark mit Eisenvitriol gesättigt, so entfernt man den Eisencylinder und ersetzt ihn durch einen Zinkcylinder. Die Eisenlösung kann durch kohlensaures Ammoniak ersetzt werden. Man wendet zu diesem Zweck mit Vortheil bei dem Kohlen-Zinkelement gefaulten Harn an. (Compt. rend. 63, 332.)

---

**Wiedergewinnung des Mangansuperoxyds aus Chlormanganrückständen.** Von P. W. Hofmann. Man fällt die Manganlösung mit rohem Schwefelcalcium, wie man es durch Aussetzen des Sodaschlammes an die Luft und Auslaugen mit Wasser erhält. Das Schwefelmangan oxydirt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur äusserst leicht. Es wird getrocknet und geröstet. Das rückständige schwefelsaure Mangan glüht man mit Chilisalpeter. Es entweichen salpetrige Dämpfe und aus dem Rückstande gewinnt man nach dem Auslaugen ein reiches Mangansuperoxyd.

(Pol. Journ. 181, 364.)

---

1) $2(C_{18}H_{34}\Theta_4) + NH_3 - H_2\Theta$ ergiebt aber nicht die Formel $C_{36}H_{71}N\Theta_8$, sondern: $C_{36}H_{69}N\Theta_7$. F.

# Zur Kenntniss des Kreosots.

Von E. von Gorup-Besanez.

Nach den Untersuchungen von Völkel (Ann. Ch. Pharm. 86, 66), mir (ebenda 78, 231; 86, 223; 96, 39), Hlasiwetz (ebenda 102, 145; 106, 339) und der jüngsten Mittheilung über diesen Gegenstand von H. Müller (diese Zeitschr. 1864, 703 u. Chem. News 10, 269) durfte man die Frage, ob es wirklich ein von Phenylsäure wesentlich verschiedenes Kreosot gebe, wohl für endgültig erledigt halten. Herr Dr. A. E. Hoffmann (Journ. pr. Chem. 1865, 225) war aber anderer Meinung, und nachdem er bei einer in Erdmann's Laboratorium von ihm ausgeführten Untersuchung von Phenylsäure, welche ihm als Kreosot verkauft worden war, zu constatiren in der Lage war, dass Phenylsäure wirklich Phenylsäure ist, führte ihn dieser Befund zu dem Schlusse, dass Kreosot und die von mir daraus dargestellten Xylone aus der Wissenschaft zu streichen seien, indem ersteres nichts weiter als Phenylsäure und letztere Chloranil seien.

Eine durch diese seltene Beweisführung mir abgedrungene Erwiederung (Journ. pr. Chem. 1866, 225), in der ich hervorhob, dass das von mir und Hlasiwetz untersuchte, aus Blansko stammende echte Buchenholztheer-Kreosot überhaupt nicht mehr aufzutreiben sei, hatte zunächst die Folge, dass Geh. Hofrath Fresenius so freundlich war, mich davon in Kenntniss zu setzen, dass der „Verein für chemische Industrie in Mainz" seit mehreren Jahren Buchenholztheer-Kreosot fabricire und in grossen Mengen in den Handel bringe. Sein gleichzeitiges freundliches Anerbieten, mich zu einer etwaigen Untersuchung mit Material zu versehen, acceptirte ich um so dankbarer, als in der Voraussetzung, das fragliche Kreosot werde mit dem von mir und Hlasiwetz früher untersuchten identisch sein, ich hoffen durfte, eine Frage zur Erledigung zu bringen, die sich auf die von mir dargestellten gechlorten Xylone bezieht.

Ch. Gerhardt hat nämlich in seinem Lehrbuche (Traité de Chim. organ. 3, 24) die von mir für das Hauptproduct das *Hexachlorxylon* aus den Analysen berechnete Formel $Є_{13}H_6Cl_6Θ_3$ in die Formel $Є_8H_4Cl_4Θ_2$ umgeändert, indem er darauf hinwies, dass dadurch der Körper zum Homologen des vierfach gechlorten Chinons werde, mit dem er in seinen Eigenschaften und Umsetzungen so grosse Uebereinstimmung zeige. So plausibel aber auch diese Gründe sein mochten, so stand der Adoption der Gerhardt'schen Formeln doch immer noch der Umstand im Wege, dass dieselben für das Hexachlorxylon 35,0 Proc. C und 51,8 Proc. Cl berechnen, während im Mittel 36,72 C und 50,57 Cl gefunden waren. Diese Abweichungen sind zu gross, um auf Rechnung von Beobachtungsfehlern gesetzt zu werden, und ist diese Auslegung um so weniger zulässig, als ich auf Reinigung des Körpers durch häufiges Umkrystallisiren aus Alkohol und wiederholte Sublimation grosse Sorgfalt verwendet hatte. Aber eine

andere Möglichkeit liegt vor, nämlich die, dass der Körper ein Gemenge zweier neben einander stehender Homologen war, die in ihren Löslichkeitsverhältnissen zu Alkohol und in ihren Sublimationstemperaturen einander zu ähnlich sind, um sich auf diesem Wege von einander trennen zu lassen.

Diese Voraussetzung gewinnt in den unten folgenden Beobachtungen eine wesentliche Stütze.

Das zu meinen Versuchen dienende rheinische Kreosot, nach der gütigen Mittheilung des Geh. Hofrath Fresenius, des Verwaltungsraths-Präsidenten des „Vereins für chemische Industrie in Mainz" aus Buchenholztheer bereitet, ist ebenso wenig Phenylalkohol, wie das böhmische und mährische, aber es ist auch nicht völlig identisch mit letzterem, in so naher Beziehung es auch zu ihm steht. Identisch ist es wahrscheinlich mit dem von Völkel untersuchten, mit welchem es wenigstens im specifischen Gewicht, Siedepunct und Elementarzusammensetzung vollkommen übereinstimmt. Gegen Eisenchlorid und gegen verdünnte Essigsäure verhält es sich wie das böhmische, wie denn auch sein Geruch von jenem des böhmischen nicht zu unterscheiden, aber von dem des Phenylalkohols wesentlich verschieden ist.

Bei der Behandlung des rheinischen Kreosots mit chlorsaurem Kali und Salzsäure finden dieselben Erscheinungen statt, wie bei der gleichen Behandlung des von mir früher untersuchten und man erhält nach Beendigung der Einwirkung goldgelbe glänzende Schüppchen in ziemlicher Menge. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol und durch wiederholte Sublimation gereinigt, zeigte das Product in seinem Aeusseren die grösste Uebereinstimmung mit *Hexachlorxylon*; allein schon bei der Sublimation war mir aufgefallen, dass die zuerst sublimirenden Partien von den zuletzt kommenden sich darin unterschieden, dass erstere breite, iriscirende, durchsichtige Blättchen darstellten, während letztere eine dichtere, undurchsichtige, gelbe Krystallmasse bildeten.

In der That ist das durch Umkrystallisiren aus Alkohol und durch wiederholte Sublimation gereinigte Product ein Gemenge der zwei Homologen $\mathrm{C_7H_2Cl_4O_2}$ und $\mathrm{C_8H_4Cl_4O_2}$, welche durch Behandlung mit Chloroform, worin der Körper $\mathrm{C_7H_2Cl_4O_2}$ bei gewöhnlicher Temperatur unlöslich ist, während die Verbindung $\mathrm{C_8H_4Cl_4O_2}$ sich darin löst, ohne Schwierigkeit getrennt werden können. Von diesen beiden Verbindungen macht die erstere den Hauptbestandtheil des Gemenges aus, während die letztere nach der Formel zusammengesetzt ist, die Gerhardt für das Hexachlorxylon vorschlug.

Hlasiwetz hat es durch seine gründlichen Untersuchungen sehr wahrscheinlich gemacht, dass die durch trockene Destillation des Guajakharzes erhaltenen Oele in sehr naher Beziehung zum Buchenholztheer-Kreosot stehen, insofern nämlich als Hauptbestandtheile des rohen Guajacols die Verbindungen $\mathrm{C_7H_8O_2}$ und die homologe $\mathrm{C_8H_{10}O_2}$ anzusehen sind, während das Buchenholztheer-Kreosot hauptsächlich die Verbindug $\mathrm{C_8H_{10}O_2}$ enthält. Aber Hlasiwetz macht schon

darauf aufmerksam, dass bei wiederholter Destillation seines aus der Kaliumverbindung $Є_8H_9KΘ_2$ abgeschiedenen Oels, die bei steigendem Siedepunct übergehenden Partieen eine der Formel $Є_9H_{12}Θ_2$ sich sehr nähernde Zusammensetzung zeigen; zwar ist er geneigt, diese Zusammensetzung der letzten Partieen auf Rechnung einer beginnenden Zersetzung zu schreiben, allein die Möglichkeit, dass dieser Körper als homologer schon in dem Oele und in dem Buchenholztheer-Kreosot, welches nach der in Blansko und Dobriss befolgten Methode aus Buchenholztheer bereitet wird, von vornherein enthalten ist, scheint mir durch die Erwägung von Hlasiwetz um so weniger ausgeschlossen, als sich daraus die gefundene Zusammensetzung des Hexachlorxylons auf sehr einfache Weise erklären liesse. So wie die aus dem rheinischen Kreosot erhaltenen chlorhaltigen Körper ein Gemenge der Verbindungen $Є_7H_2Cl_4Θ_2$ und $Є_8H_4Cl_4Θ_2$ sind, so wäre das Hexachlorxylon ein Gemenge der homologen Verbindungen $Є_8H_4Cl_4Θ_2$ und $Є_9H_6Cl_4Θ_2$.

In der That stimmt die berechnete Zusammensetzung eines derartigen Gemenges, zu gleichen Aequivalenten, mit der von mir gefundenen sehr nahe überein, wie nachstehende Zusammenstellung zeigt:

| | Gefunden im Mittel | Berechnet nach der Formel $Є_{17}H_{10}Cl_8Θ_4$ |
|---|---|---|
| Kohlenstoff . . | 36,72 | 36,30 |
| Wasserstoff . . | 1,54 | 1,78 |
| Chlor . . . . | 50,57 | 50,53 |
| Sauerstoff . . | 11,17 | 11,39 |

Leider ist die Menge des mir noch zu Gebote stehenden Hexachlorxylons so gering, dass ich es dahingestellt lassen muss, ob es mir gelingen wird, damit zu einem entscheidenden Resultate zu gelangen, sei dem aber, wie ihm wolle, so steht doch so viel fest, dass aus dem rheinischen Buchenholztheer-Kreosot zwei chlorhaltige Derivate erhalten werden können, die den gechlorten Chinonen homolog sind, und aus den Hauptbestandtheilen des rohen Guajacols und des rheinischen Buchenholztheer-Kreosots sich sehr einfach ableiten lassen, wie nachstehende Formelgleichungen anschaulich machen:

$$Є_7H_8Θ_2 + 10Cl = Є_7H_2Cl_4Θ_2 + 6HCl$$
$$Є_8H_{10}Θ_2 + 10Cl = Є_8H_4Cl_4Θ_2 + 6HCl$$

Die Bestandtheile des rheinischen Buchenholztheer-Kreosots sind demnach die gleichen, wie jene des rohen Guajacols und es ist bemerkenswerth, dass auch das Verhalten beider so sehr ähnlich ist, dass man sich fragen muss, ob nicht beide Producte identisch sind. Man begegnet bei der Darstellung der Kaliumverbindungen gleichen Schwierigkeiten, erhält aber dieselben aus dem fraglichen Kreosot ebenso leicht, wie aus Guajacol auf die Weise, dass man das Rohproduct mit mässig starkem Ammoniakliquor öfters durchschüttelt, die stark gefärbte Lauge abzieht, das Oel wäscht, dann mehrmals rectificirt, in dem gleichen Volumen Aether löst und die Lösung mit einem kleinen

Ueberschuss sehr concentrirter alkoholischer Kalilösung vermischt. Das Salz scheidet sich sofort in schneeweissen Krystallen aus, die aber am Lichte eine schwach röthliche Färbung annehmen. So wie das rohe Guajacol färbt sich auch das rheinische Kreosot mit Alkalien sehr rasch dunkel bis schwarz und auch für sich nimmt es bald eine röthliche Färbung an.

Die durch die Untersuchungen von Hlasiwetz und H. Müller ermittelten Thatsachen, mit den soeben beschriebenen combinirt, lassen mir es kaum mehr zweifelhaft erscheinen, dass auch bei der trockenen Destillation des Holzes, wie bei anderen trocknen Destillationen, mehrfache homologe Producte gebildet werden, die in die Furfurolreihe oder eine damit isomere gehören. Welche Glieder der Reihe in dem als Kreosot bezeichneten Rohproducte vorwalten, ob die Verbindung $C_7H_8O_2$ oder $C_8H_{10}O_2$, ob endlich $C_9H_{12}O_2$ mag von der Temperatur, bei der man destillirt, von der Qualität des Holzes und vielleicht auch von der Dauer der Behandlung mit Kali und andern Umständen bei seiner Darstellung abhängig sein.

Ich bin mit der weitern Verfolgung des Studiums der chlorhaltigen Producte und des Kreosots selbst beschäftigt und werde dieser vorläufigen Mittheilung demnächst eine ausführlichere Beschreibung der Versuchsergebnisse in den Annalen der Chemie und Pharmacie folgen lassen.

Erlangen, den 28. October 1866.

---

## Ueber Wärmewirkungen bei chemischen Reactionen.

Von P. A. Favre.

(Compt. rend. 63, 369.)

Um die bei chemischen Reactionen eintretenden Wärmeverhältnisse zu untersuchen, wendet der Verf. die von einer galvanischen Batterie gelieferte Wärme an. Von 2 Quecksilbercalorimetern misst das eine sehr genau die innere Arbeit einer Säule von 5 gleichen Zink-Platinelementen. In das andere Calorimeter werden der Reihe nach ein Zink-Platinelement eingeführt, von genau denselben Dimensionen, wie die soeben eingeführten, dann ein Voltameter, gebildet aus zwei, den Platin-Zinkstreifen genau gleichenden Platinblechen, und endlich ein Voltameter mit ebenfalls genau ähnlichen Kupferstreifen. Letztere tauchen nur in diesem Falle nicht in verdünnte Schwefelsäure, sondern in eine Kupfervitriollösung. Vergleicht man nun die in diesen verschiedenen Versuchen beobachteten Wärmeentwicklungen, so ergiebt sich, dass die Batterie die zur Zersetzung der Körper und Trennung von deren Bestandtheilen nöthige Wärmemenge liefert. Diese Wärme-

menge ist grösser, als diejenige, welche dieselben Bestandtheile, unter gewöhnlichen Verhältnissen, bei ihrer Vereinigung entwickeln. Die Körper besitzen daher im Entstehungsmoment (status nascens) einen Ueberschuss an Wärme, den sie abgeben, sobald sie in den uns bekannten gewöhnlichen Zustand übergehen. Man muss daher annehmen, dass bei chemischen Reactionen die in Wirkung tretenden Molecüle, ehe sie Verbindungen eingehen oder bei Zersetzungen ausgeschieden werden, einer Aenderung unterliegen. Es treten dabei eben Wärmeentwicklungen oder Wärmeabsorptionen ein, die ganz unabhängig sind von den Wärmeerscheinungen, die jede chemische Verbindung oder Zersetzung begleiten. Will man die Affinität durch die Wärmemenge messen, welche die Molecüle bei den Reactionen äussern, so kann demnach aus der Beständigkeit der Verbindungen niemals auf die Grösse der Affinität geschlossen werden. Denn Verbindungen, deren Bestandtheile bei ihrer Trennung gleichviel Wärme verbrauchen, werden sich um so leichter zersetzen, je mehr diese Bestandtheile, einmal im Entstehungszustande geschieden, bei ihrem Uebergange in den gewöhnlichen Zustand Wärme entwickeln.

---

## Ueber eine neue Verbindung von Cadmiumoxyd und Kali.

Von St. Meunier.

(Compt. rend. 63, 330.)

Nach einer früheren Mittheilung des Verf.'s (diese Zeitschr. N. F. 1, 394 u. 492) löst sich Cadmiumoxyd sehr leicht in schmelzendem Aetzkali oder Aetznatron. Um eine hierbei entstehende Verbindung reiner abzuscheiden, sättigt man geschmolzenes Aetzkali mit Cadmiumoxyd und giesst in die geschmolzene Masse Kalilauge, was ohne Gefahr geschehen kann. Bei jedem Zusatz scheidet sich das in den früheren Aufsätzen beschriebene weisse Pulver ab, das sich aber alsbald wieder löst. Sobald der Niederschlag bleibend zu werden anfängt, hört man mit dem Zusatz der Kalilauge auf und lässt langsam erkalten. Die erstarrte Masse besteht fast ganz aus kleinen Krystallen von Kalihydrat und auf dem Boden des Gefässes befindet sich aber etwas von der weissen Sustanz. Man giesst die überstehende Lauge ab und trocknet die Krystalle sorgfältig zwischen Fliesspapier. In trockner Luft erhalten sie sich dann gut, in Wasser lösen sich die Krystalle aber unter Hinterlassung kleiner, glänzender Blättchen, die bis auf die Farbe mit Jodblei übereinstimmen. Unter dem Mikroskop erscheinen die Blättchen als durchsichtige, farblose Tafeln. Sie sind in Wasser vollkommen unlöslich. Offenbar bestehen diese nur in kleiner Menge erhaltenen Blättchen aus einem dem Zinkoxyd-Kali entsprechenden Cadmiumoxyd-Kali. Durch ein fortgesetztes Kochen mit Kali werden

die Blättchen unter Freiwerden von Cadmiumoxyd zerlegt. Auch durch blosses Wasser wird die Verbindung mit der Zeit zersetzt. Die Darstellung der Letzteren gelingt übrigens nicht immer sicher.

---

# Ueber Chlornitrobenzoesäure, Chlornitrosalylsäure, und Chlornitrodracylsäure.

Von H. Hübner.

Zur Bestätigung der Versuche (diese Zeitschr. 2, 241) hat Herr Schütze mit mir gemeinsam die genannten Säuren in folgender Art untersucht. Die Versuche über die Chlornitrosalylsäure konnten aber wegen mancher Schwierigkeit in der Untersuchung noch nicht ganz abgeschlossen werden, wir hoffen sie aber in kurzer Zeit zu beenden.

Auch die Chlorbenzoësäure giebt beim Nitriren nicht nur eine, sondern wenigstens zwei Chlornitrobenzoësäuren; die entstehenden Säuren sind aber viel schwerer zu trennen als die entsprechenden Bromnitrobenzoësäuren, weil sie sich in ihrer Löslichkeit weniger unterscheiden.

1. Die auch in kochendem Wasser schwer lösliche Chlornitrobenzoësäure (*a*) schmilzt bei ungefähr 225—230°, von der leichter löslichen wird sie durch wiederholtes Auskochen mit Wasser getrennt. Ihr Baryumsalz $(\mathrm{C_7H_3Cl(NO_2)O_2})_2\mathrm{Ba} + 4\mathrm{H_2O}$ bildet ziemlich schwer lösliche Nadelbüschel. Das Calciumsalz $(\mathrm{C_7H_3Cl(NO_2)O_2})_2\mathrm{Ca} + 2\mathrm{H_2O}$ schwer lösliche, sternförmig verwachsene Krystalle. Der Aether besteht aus wohlausgebildeten Nadeln.

2. Die leicht lösliche Chlornitrobenzoësäure schmilzt ungefähr bei 135—137°, wird aber unter Wasser schon flüssig. Diese Säure ist äusserst schwierig so rein zu erhalten, dass sie nach verschiedenen Umkrystallisationen und Ueberführung in Salze nicht den Schmelzpunct etwas veränderte. — Besondere Wichtigkeit für die Frage nach dem Einflusse der Bestandtheile auf die Natur der Verbindung musste die Bildung von Chlornitrosalylsäuren haben, da man hier einmal erst die Salicylsäure in Chlorsalylsäure überführen konnte und diese dann nitriren und zweitens erst die Salicylsäure nitriren konnte und diese dann mit fünffach Chlorphosphor in Nitrochlorsalylsäure verwandeln. Zu diesem Zwecke wurde zunächst die schon von Kekulé dargestellte aber nicht weiter untersuchte Chlornitrosalylsäure durch Nitrirung der Chlorsalylsäure dargestellt. Aus dem mehrmals umkrystallisirten Kalksalz abgeschieden schmilzt sie bei 164—165°, sonst häufig schon bei 161°. Sie bildet lange haarähnliche oder platte Nadeln, die getrocknet eine atlasglänzende Masse bilden. Sie ist ziemlich löslich.

Das Calciumsalz $(\mathrm{C_7H_3Cl(NO_2)O_2})_2\mathrm{Ca} + 2\mathrm{H_2O}$ bildet ziemlich schwer lösliche, derbe, zu Sternen durchwachsene, spitze Krystalle. Das Magnesiumsalz $(\mathrm{C_7H_3Cl(NO_2)O_2})_2\mathrm{Mg} + 8\mathrm{H_2O}$ besteht aus leicht löslichen grossen, rhombischen, nur schwach gelb gefärbten Tafeln.

Das Baryumsalz $(C_7H_3Cl(N\Theta_2)\Theta_2)_2Ba + H_2\Theta$ bildet kleine ziemlich lösliche Nadeln. Der Aether $C_7H_3Cl(N\Theta_2)\Theta_2.C_2H_5$ ist leicht durch Erhitzung der Säure mit Alkohol, der mit Salzsäure gesättigt ist, zu erhalten, er schmilzt bei 28 – 29° und bleibt lange flüssig.

Die Nitrochlorsalylsäure aus Nitrosalicylsäure (welche bei 233° schmilzt) mit fünffach Chlorphosphor erhalten, ist der vorher genannten Säure dem Ansehen nach sehr ähnlich, aber wir konnten sie noch nicht so rein erhalten, dass ihr Schmelzpunct endgültig festgestellt werden konnte, auch sind ihre Salze weniger leicht rein zu erhalten, da sie sehr viel löslicher zu sein scheinen und sehr verunreinigt sind durch andere Säuren, welche bei der weniger einfachen Zersetzung der Nitrosalicylsäure als der Salicylsäure durch fünffach Chlorphosphor entstehen. Wir sind daher damit beschäftigt, diese Säure in grösserer Menge darzustellen.

*Chlornitrodracylsäure*, durch Nitrirung der Chlordracylsäure erhalten, zeigte den Schmelzpunct von 178—180°; sie ist in kaltem Wasser wenig, in heissem beträchtlich löslich und krystallisirt in kleinen Nadeln.

Ihr Silbersalz $C_7H_3Cl(N\Theta_2)\Theta_2Ag$ bildet farblose Nadeln. Das Baryumsalz $(C_7H_3Cl(N\Theta_2)\Theta_2)_2Ba + 4H_2\Theta$, kleine, verwitternde, schwer lösliche Nadeln. Das Magnesiumsalz $(C_7H_3Cl(N\Theta_2)\Theta_2)_2Mg + 5H_2\Theta$, schwer krystallisirende, kleine, lösliche Nadeln. Der Aether $C_7H_3Cl(N\Theta_2)\Theta_2.C_2H_5$ bildet kleine, bei 58° schmelzende Nadeln.

*Chlornitrodracylsäure*, durch Oxydation des Chlornitrotoluols erhalten, zeigte fast genau dieselben Eigenschaften wie die vorstehende Säure. Ihr Schmelzpunct liegt bei 180—182°, der Aether schmilzt bei 59—61°, ferner das Baryum- und Magnesiumsalz zeigten denselben Wassergehalt wie die Salze der Säure aus Chlordracylsäure.

---

# Ueber einige Chromschwefelcyanverbindungen.

Von Joseph Roesler.

(Inaug.-Dissert. Freiburg 1866.)

*Chromrhodankalium.* Vermischt man die mässig concentrirten, wässrigen Lösungen von 6 Thl. Schwefelcyankalium und 5 Thl. Chromalaun, so geht sehr langsam die violette Farbe des Chromalauns in weinroth über. Durch schwaches Erwärmen wird die Umsetzung sehr befördert, am besten ist es, man erhitzt das oben erwähnte Gemisch etwa 2 Stunden lang bis nahe zum Sieden. Wendet man die beiden Salze rein an, so verläuft die Einwirkung ganz ruhig, es tritt keine Gasentwicklung ein und die Lösung bleibt vollständig klar. Durch das Erwärmen wird sie aber wieder prachtvoll roth, ein Zeichen, dass keine bedeutende Menge von Chromalaun mehr in Lösung ist. Durch

Krystallisation lassen sich die schwefelsauren Salze nicht gut von der neuen Verbindung trennen, man erreicht das aber leicht durch Zusatz von Alkohol. Man versetzt die rothe Flüssigkeit so lange mit Alkohol, bis eine abfiltrirte Probe durch ferneren Zusatz von Weingeist keine Fällung mehr giebt. Schwefelsaures Kali, und noch etwa unzersetzter Chromalaun, scheiden sich als pulvriger Niederschlag ab. Man lässt klar absitzen, filtrirt dann die rothe Lösung ab und verdampft sie auf dem Wasserbade bis zur Krystallisation. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeit bekommt man das Salz ganz rein und in schönen Krystallen; aus wässriger Lösung krystallisirt die Verbindung weniger leicht. Bei Darstellung von grösseren Mengen des Salzes kann man auch, um weniger Alkohol zu gebrauchen, in der Art verfahren, dass man das Gemisch von Schwefelcyankalium und Chromalaun zuerst, wie angegeben, längere Zeit bis nahe zum Sieden erhitzt und dann im Wasserbade so weit eindampft, dass die ganze Flüssigkeit beim Erkalten zu einer rothen Krystallmasse erstarrt. Weicht man die Masse dann mit Weingeist auf, so geht die Schwefelcyanchromverbindung in Lösung, die schwefelsauren Salze bleiben ungelöst zurück. Es ist aber schwer in diesem Falle, aus dem schwefelsauren Kali alles Chromsalz auszuziehen, die schwefelsauren Salze bleiben immer mehr oder weniger roth gefärbt. Das Chromschwefelcyankalium bekommt man so in ganz dunkeln, fast schwarzen Krystallen, die im durchfallenden Lichte rubinroth erscheinen. Sie werden weder an der Luft, noch über Schwefelsäure verändert. Beim Erwärmen verlieren sie bei 110⁰ alles Krystallwasser; höher erhitzt werden sie weiter zersetzt. Beim jedesmaligen Erwärmen färben sie sich dunkel, werden aber beim Erkalten wieder schön roth. Wasserfrei sind die Krystalle nicht durchsichtig. Die Analyse wurde folgendermassen ausgeführt: die lufttrockenen Krystalle wurden zerrieben und dann bei $110^0$ getrocknet, sodann mit rauchender Salpetersäure übergossen und einige Zeit gekocht, bis die Lösung violettgrün geworden war. Nun wurde mit Chlorbaryum der Schwefel als schwefelsaurer Baryt gefällt. Ein anderer Theil wurde in Salzsäure gelöst und aus der grünen Lösung durch Zusatz von Ammoniak und anhaltendes Kochen, bis kein Ammoniak mehr zu riechen war, das Chrom als Chromoxyd gefällt. Das Filtrat vom Chromoxyd wurde eingedampft, und das nach dem Verjagen der Ammoniaksalze zurückbleibende Chlorkalium gewogen. Zur Bestimmung des Kohlenstoffs wurde eine andere Menge verbrannt. Es ergab sich die Formel: $\left.\begin{matrix}Cy_{12}\\ {}^{vi}CrK_6\end{matrix}\right\} S_{12} + 8H_2O$, oder mit alten Zeichen $Cr_2Cy_3S_6 + 3KCyS_2 + 8HO$. $12\left.\begin{matrix}Cy\\ K\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}4\overset{\prime\prime}{S}O_2\\ {}^{vi}CrK_2\end{matrix}\right\}O_8$ $= \left.\begin{matrix}Cy_{12}\\ {}^{vi}CrK_6\end{matrix}\right\}S_{12} + 4\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{S}O_2\\ K_2\end{matrix}\right\}O_2$.

Die Krystalle des Kaliumsalzes gehören in das quadratische System.

Die Krystalle lösen sich in 0,72 Thl. Wasser bei gewöhnlicher

Temperatur oder 100 Thl. Wasser lösen 138 Thl. Salz. Im Weingeist sind sie weniger löslich; 100 Thl. Weingeist lösten 106,27 Thl. Salz oder 1 Thl. Salz braucht 0,94 Thl. Weingeist.

Kohlensaure Alkalien und Schwefelammonium bringen selbst beim Kochen keine Veränderung hervor, verdünnte Natronlauge wirkt ebenfalls nicht, beim Erwärmen mit concentrirtem Aetznatron wird grünes Chromoxyd gefällt. Dem Ammoniak widersteht die Verbindung stärker, beim längeren Kochen wird jedoch ebenfalls Chromoxyd abgeschieden. Verdünnte Salzsäure zersetzt das Salz in der Kälte nicht, was sich dadurch bemerken lässt, dass die Lösung mit Eisenchlorid und wässriger Salzsäure versetzt, keine Färbung giebt, beim Kochen wird die Flüssigkeit blutroth in Folge des Freiwerdens des Rhodanwasserstoffs. Setzt man zu der concentrirten Lösung des Salzes stark concentrirte Salzsäure zu, so scheidet sich Chlorkalium ab, dem ein gelbes, sehr schwefelhaltiges Pulver beigemengt ist. Im siedenden Wasser löst sich der gelbe Körper theilweise auf und nach dem Erkalten krystallisirt er in langen gelben Nadeln. Derselbe scheint Persulfocyansäure zu sein. Beim Abdampfen der Krystalle mit Salzsäure werden sie vollständig zersetzt unter Bildung von Chromchlorid und Chlorkalium. Rauchende Salpetersäure wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr heftig, wobei bedeutende Erwärmung stattfindet. Beim Kochen wird sämmtlicher Schwefel in Schwefelsäure übergeführt. Gewöhnliche Salpetersäure wirkt ebenso, nur weniger stark.

Concentrirte Schwefelsäure zersetzt die Verbindung, verdünnte nicht. Erdalkalimetalle werden von Chromrhodankalium nicht gefällt, ebenso verhalten sich Cadmium, Cobalt, Nickel, Zink, Mangansalze. Eisenchlorid giebt keine Färbung. Schwefelsaures Kupferoxyd verändert die weinrothe Farbe in violettblau. Nach längerem Stehen, rascher beim Erwärmen, entsteht ein brauner Niederschlag in Folge des Uebergangs des Kupferoxyds in Oxydul.

Quecksilberchlorid erzeugt einen rothen flockigen, beim Sieden der Flüssigkeit sich zusammenballenden Niederschlag. Derselbe wird nur schwer und erst beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure aufgelöst. Salpetersaures Quecksilberoxydul giebt in verdünnter Lösung eine gelbe, flockige Fällung, die nach und nach dunkler wird und eine schmutzig-grüne Farbe annimmt, in concentrirter Lösung entsteht anfangs auch der gelbe Niederschlag, der aber beim Ueberschuss des Fällungsmittels grünlich-braun wird. Beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure verändert sich die Farbe des Niederschlags allmälig in roth, indem das Oxydulsalz in die oben erwähnte Oxydverbindung übergeführt wird. Mit Zinnsalzen entseht nach einiger Zeit eine Trübung, und nach längerem Stehen eine weisse Fällung.

*Das Ammoniumsalz* $\left.\begin{matrix} Cy_{12} \\ {}^{vi}Cr(NH_4)_6 \end{matrix}\right\} S_{12} + 8H_2O$. Frisch gefälltes Chromoxyd löst sich beim Erwärmen in Rhodanammonium unter Entwickelung von Ammoniak auf, zu einer tief weinroth gefärbten Lösung, welche das Chromrhodanammonium enthält.

1 Thl. doppelchromsaures Ammonium wurde unter Zusatz von Schwefelsäure mit Alkohol reducirt und zu der so erhaltenen Lösung des Ammoniumchromalauns wurden 3 Thl. Schwefelcyanammonium zugesetzt.

*Das Natriumsalz* $\left.\begin{matrix} Cy_{12} \\ {}^{vi}CrNa_6 \end{matrix}\right\} S_{12} + 14 H_2O$. Mischt man die wässrige Lösung des Kalium- oder Ammoniumsalzes mit äquivalenter Menge schwefelsauren Natrons, so erfolgt kein Austausch von Basen, es krystallisirt nach dem Abdampfen unverändertes schwefelsaures Natron und Chromschwefelcyankalium aus. Dasselbe findet beim Zusammenbringen des Kaliumsalzes mit Chlorbaryum und schwefelsaurer Magnesia statt. Man muss daher aus 8 Thl. Chromalaun das Chromoxyd mittelst Ammoniak fällen, filtriren, es mit heissem Wasser waschen und in Schwefelsäure auflösen. Die überschüssige Säure mit kohlensaurem Natron abstumpfen und die so erhaltene Lösung mit 9 Thl. Rhodannatrium, welches man durch Abdampfen von 8 Thl. Rhodanammonium mit 8 Thl. kohlensaurem Natron erhalten kann, abdampfen und einige Zeit kochen. Nach dem Erkalten krystallisirt der grösste Theil des schwefelsauren Natrons aus. Um das Uebrige zu entfernen, wird die Lösung bis zur Trockne abgedampft und mit Alkohol behandelt. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt das Natriumsalz in dünnen Blättchen, welche eine hellere Farbe besitzen als die anderen löslichen Salze der Chromrhodanwasserstoffsäure. Ueber Schwefelsäure getrocknet verlieren die Krystalle das Krystallwasser, wodurch sie matt und undurchsichtig werden, an der Luft ziehen sie allmälig Wasser an und zerfliessen.

Bis auf 110° erwärmt, schmilzt das Salz in seinem Krystallwasser ohne Zersetzung, und besitzt nach dem Erkalten einen eigenthümlichen zwiebelartigen Geruch. Durch kohlensaure Alkalien und verdünnte ätzende wird mit Leichtigkeit Chromoxyd abgeschieden.

*Das Baryumsalz* $\left.\begin{matrix} Cy_{12} \\ {}^{\prime\prime} \\ {}^{vi}CrBa_3 \end{matrix}\right\} S_{12} + 16 H_2O$. Das aus 5,5 Thl. Chromalaun mit Ammoniak gefällte Chromoxyd wird, um die schwefelsauren Salze möglicht vollständig zu entfernen, mehrmals mit heissem Wasser gewaschen und in Salzsäure aufgelöst. Zur Entfernung der überschüssigen Säure dampft man die Lösung, welcher, um die noch etwa vorhandene Schwefelsäure auszufällen, Chlorbaryum zugesetzt war, bis zur Trockne ein. Die Masse wird mit Wasser behandelt, und die so erhaltene Lösung des Chromchlorids mit Rhodanbaryum vermischt, welches man durch Abdampfen von 5,5 Thl. Baryumhydrat mit 5 Thl. Rhodanammonium erhält. Man lässt die Mischung einige Zeit kochen und trennt das entstandene Chlorbaryum von der neuen Verbindung durch Krystallisation. Die Krystalle besitzen eine tief rubinrothe Farbe, über Schwefelsäure verwittern sie und erscheinen dann hellroth, matt und undurchsichtig. Die Krystalle ziehen sehr begierig Wasser aus der Luft an, und zerfliessen dabei sehr rasch.

Durch ätzende und kohlensaure Alkalien wird die Verbindung beim Erwärmen mit Leichtigkeit zersetzt. Schwefelsäure schlägt sämmtlichen Baryt nieder.

*Das Silbersalz* $\left.\begin{matrix} Cy_{12} \\ {}^{vi}CrAg_6 \end{matrix}\right\} S_{12}$. Salzsaures Silberoxyd erzeugt in den Lösungen der chromrhodanwasserstoffsauren Salze einen braunrothen Niederschlag, welchem das Wasser schwer zu entziehen ist. Ueber Schwefelsäure getrocknet stellt er ein braunes Pulver dar, welches 53,91 % Wasser enthält. Bei 100° getrocknet, verliert es sämmtliches Wasser und besitzt im wasserfreien Zustande eine blassrothe Farbe, wird an der Luft nicht verändert und ist gegen Licht unempfindlich. Zur Analyse wurde der bei 100° getrocknete Niederschlag mit kohlensaurem Natron und Salpeter geschmolzen und das reducirte Silber als Metall gewogen. Zur Bestimmung des Chroms wurde die beim Schmelzen gebildete Chromsäure mit Alkohol reducirt und mit Ammoniak als Chromoxyd abgeschieden, aus dem Filtrat wurde die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt.

Das Silbersalz zeichnet sich durch grosse Beständigkeit aus. Von concentrirter Salpetersäure wird es nicht angegriffen; rauchende zersetzt es erst beim Kochen sehr langsam und unvollständig. Beim Kochen mit concentrirter Aetznatronlauge wird Silberoxyd abgeschieden. Im Ammoniak ist das Silbersalz unlöslich, im Cyankalium löst es sich mit tief kirschrother Farbe. Schwefelwasserstoff fällt aus dem im Wasser vertheilten Niederschlage nach längerem Durchleiten sämmtliches Silber aus.

*Das Bleisalz* $\left.\begin{matrix} Cy_{12} \\ {}^{vi}Cr\overset{''}{Pb}_3 \end{matrix}\right\} S_{12} + 4\left.\begin{matrix} \overset{''}{Pb} \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 + 8H_2O$. Setzt man zur wässrigen mässig concentrirten Lösung des Kaliumsalzes essigsaures Bleioxyd zu, so entsteht ein körniger, sehr schön rosenroth gefärbter Niederschlag, der sich rasch zum Boden absetzt. Die überstehende Flüssigkeit ist farblos, ein Beweis, dass sämmtliche Chromschwefelcyanwasserstoffsäure mit Blei in Verbindung getreten ist. Nach einiger Zeit, besonders leicht beim Umrühren, tritt Veränderung sowohl in der Farbe wie in Zusammensetzung des Salzes ein. Wird die Flüssigkeit gleich nach dem Ausfällen abgegossen und der Niederschlag zuerst zum Abfliessen auf Fliesspapier gelegt, sodann über Schwefelsäure getrocknet, so stellt er eine pulvrige rosenrothe Masse dar.

Das Hydratwasser konnte nicht direct bestimmt werden, denn bei 90° verliert es das Salz noch nicht, über 90° tritt weiter gehende Zersetzung ein, wobei Schwefelblei und Chromoxyd gebildet wird.

Wird das rothe Salz mit kaltem Wasser gewaschen, so geht die rothe Farbe des Salzes nach und nach in eine gelbe über. Im Filtrat findet sich Schwefelcyanblei. Wird das Decantiren mit kaltem Wasser so lange fortgesetzt, bis das Filtrat keine Reaction weder auf Blei noch auf Schwefelcyan zeigt, so besitzt das Salz nach dem Trock-

nen über Schwefelsäure eine orangegelbe Farbe und die Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix} Cy_{10} \\ {}^{vi}Cr\overset{''}{Pb}_2 \end{matrix}\right\} S_{10} + 4 \left.\begin{matrix} \overset{''}{Pb} \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 + 5H_2O.$

Das Krytallwasser konnte ebenfalls nicht direct bestimmt werden, denn das gelbe Salz zersetzt sich noch leichter wie das rothe bei höherer Temperatur.

Kaltes Wasser entzieht demnach dem rothen Salz ein Atom Schwefelcyanblei, und der Vorgang lässt sich durch folgende Gleichung anschaulich machen:

$$\left.\begin{matrix} Cy_{12} \\ {}^{vi}Cr\overset{''}{Pb}_3 \end{matrix}\right\} S_{12} + 4 \left.\begin{matrix} \overset{''}{Pb} \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 = \left( \left.\begin{matrix} Cy_{10} \\ {}^{vi}Cr\overset{''}{Pb}_2 \end{matrix}\right\} S_{10} + 4 \left.\begin{matrix} \overset{''}{Pb} \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 \right) + \left.\begin{matrix} Cy_2 \\ \overset{''}{Pb} \end{matrix}\right\} S_2$$

Bis 80° warmes Wasser bringt keine weitere Veränderung hervor, wird dagegen das gelbe Salz mit Wasser gekocht, so wird das Molecül vollständig zerstört, indem alles Blei als Schwefelcyanblei in Lösung geht, und aus letzterer durch Abdampfen in schönen Krystallen erhalten werden kann. Der zurückbleibende grüne Rückstand ist ein Gemenge von Chromoxyd und Bleioxyd.

$$\left.\begin{matrix} Cy_{10} \\ {}^{vi}Cr\overset{''}{Pb}_2 \end{matrix}\right\} S_{10} + 4 \left.\begin{matrix} \overset{''}{Pb} \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 = 5 \left.\begin{matrix} Cy_2 \\ \overset{''}{Pb} \end{matrix}\right\} S_2 + \left.\begin{matrix} {}^{vi}Cr \\ H_6 \end{matrix}\right\} O_6 + \left.\begin{matrix} \overset{''}{Pb} \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2.$$

*Chromrhodanwasserstoffsäure.* Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in den im Wasser oder Alkohol vertheilten Silber- sowie rothen Bleiniederschlag erhält man neben Sulphiden dieser Metalle eine dunkel-weinroth gefärbte Lösung, die sauer reagirt, und in welcher die entsprechende Wasserstoffverbindung enthalten sein muss. — Beim Erwärmen wird die Farbe, wie es bei allen löslichen Salzen dieser Säure der Fall ist, verändert, welche in dunkelgrün übergeht, wobei sich der stechende Geruch des Rhodanwasserstoffs deutlich erkennen lässt. Filtrirt man die Sulphide ohne Erwärmen ab, und stellt die Lösung zum Verdampfen über Schwefelsäure, so trocknet sie unter Entwickelung von Rhodanwasserstoff zu einer grünen, ölartigen, zerfliesslichen Masse ein. Dieselbe gab bei der Analyse Zahlen, die für folgende Zersetzung sprechen: $\left.\begin{matrix} Cy_{12} \\ {}^{vi}CrH_6 \end{matrix}\right\} S_{12} = \left.\begin{matrix} Cy_6 \\ {}^{vi}Cr \end{matrix}\right\} S_6 + 6 \left.\begin{matrix} Cy \\ H \end{matrix}\right\} S.$

Es wurde also auf indirectem Wege dieselbe Verbindung erhalten, welche Clasen (J. pr. Chem. 96, 349) durch Auflösen von Chromoxyd in Rhodanwasserstoffsäure dargestellt hat.

Beim Zusatz von Kieselfluorwasserstoffsäure zu der Lösung des Kaliumsalzes oder von Schwefelsäure zum Baryumsalz erhält man die Lösung der Chromrhodanwasserstoffsäure, welche aber beim Verdunsten zerfällt. Durch Neutralisiren der auf irgend eine Weise freigemachten Säure lassen sich keine andere lösliche Salze erhalten, indem durch Zusatz von kohlensaurem Natron, kohlensaurem Ammoniak, Ammoniak u. s. w. Chromoxyd gefällt wird.

*Das Eisensalz.* Beim Zusammenbringen äquivalenter Menge Eisen-

vitriol und Kaliumchromrhodanid wird in der Kälte die Mischung nicht verändert. Beim Erwärmen nimmt die Lösung eine tief blutrothe Färbung an, und nach dem Erkalten wird durch Alkohol schwefelsaures Kali gefällt. An der Luft oxydirt sich das Eisen, was die Abscheidung von Eisenoxyd zur Folge hat. Die abfiltrirte Lösung liefert keine Krystalle.

*Das Zinksalz.* Setzt man zu der Lösung des Baryumsalzes eine äquivalente Menge Zinkvitriol zu, so kann die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Lösung nur das Chromzinkrhodanid enthalten. Diese Verbindung bekommt man aber beim Abdampfen der Lösung nicht in Krystallen, sie zerfällt vielmehr gerade wie die Chromrhodanwasserstoffsäure und spaltet sich in Schwefelcyanchrom und Schwefelcyanzink. Letzteres krystallisirt dabei in farblosen Krystallen aus, die Mutterlauge dieser Krystalle hinterlässt beim vollständigen Eindampfen wieder das zerfliessliche Chromrhodanid. Für die Bildung der chromrhodanwasserstoffsauren Salze ist es ohne Einfluss, ob das Chrom in der grünen oder violetten Modification angewendet wurde, die Umsetzung erfolgt mit derselben Leichtigkeit und in beiden Fällen erhält man dieselben gleich gut krystallisirbaren Verbindungen.

---

## Ueber die Mononitrochlorbenzole und ihre Reductionsproducte.

Von N. Sokoloff.

(Bullet. de l'Acad. de Pétersb. 10, 380 [1866].)

Der Verf. hat früher (diese Zeitschr. 1, 604) schon angegeben, dass die beiden krystallisirten Nitrochlorbenzole, das eine aus Phenol, das andere aus Benzol, gleich sind und unter 758,5 Mm. Druck bei 238° C. sieden. Beim Erwärmen mit einem Gemisch gleicher Theile starker Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure geben sie ein Oel, wahrscheinlich eine Dinitroverbindung. Alkoholische Kalilauge wirkt bräunend auf die Nitrochlorbenzole. Schwefelammonium oder Zinn und Salzsäure geben krystallinisches Chloranilin. Da bei der Einwirkung des Chlorphenols ($\alpha$) und Chlorbenzols ($\beta$) auf Salpetersäure neben der krystallinischen Verbindung eine flüssige entsteht, musste der Verf. die entstandenen Nitroverbindungen durch Abkühlen auf 0° möglichst zur Krystallisation bringen und das Oel abgiessen und mit Wasser abschlemmen. Das Oel wurde dann abdestillirt. Das aus $\beta$-Chlorbenzol geht beinah alles zwischen 225—235° über, das aus $\alpha$-Chlorbenzol zwischen 240—250°. Zur Untersuchung wurden mittlere, mehrmals fractionirte Theile genommen und nur die mittleren aus den letzten, welche vom $\beta$-Chlorbenzol zwischen 230—232° und vom $\alpha$-Chlorbenzol zwischen 243—245° übergingen, zur Analyse verwendet, sie

ergab: $C_6H_4(NO_2)Cl$. Was die Menge der auf die beschriebene Weise erhaltenen Nitroverbindung betrifft, so verhält sich die der flüssigen, aus α-Chlorbenzol, gegen die der festen wie 5 : 1, die aus β-Chlorbenzol wie 2 : 1. Auf die Menge der auf diese Art erhaltenen flüssigen Nitroverbindung hat nur die Stärke der Salpetersäure Einfluss, nicht aber das mehr oder minder anhaltende Kochen, wie R. Fittig meint (diese Zeitschr. 1, 605)[1]). Nimmt man schwächere Salpetersäure als 1,49 spec. Gew., so wird die Menge der festen Nitroverbindung vorherrschend, aber stets bekommt man 2 Nitroverbindungen und zwar bei Einwirkung auf α-Chlorbenzol mehr flüssige, als aus β-Chlorbenzol. Ein gleiches Ergebniss erhält man bei Einwirkung von kalter Salpetersäure auf die Chlorbenzole.

Diese beiden Nitroverbindungen sind schwere, ölige Flüssigkeiten von schwach gelber Farbe und schwachem Nitrobenzidgeruch. Das spec. Gew. des α-Mononitrochlorbenzols ist bei $0^0 = 1{,}377$, der Siedepunct $= 245^0$, das spec. Gew. des β-Mononitrochlorbenzols ist bei $0^0 = 1{,}358$, der Siedepunct $= 232^0$. Beide bei 758,5 Mm. Starke Salpetersäure von 1,49 spec. Gew. wirkt nicht auf sie ein, gleiche Volumen starker Salpetersäure und rauchende Schwefelsäure geben ein gelbes, schweres, geruchloses Oel, welches wahrscheinlich dasselbe ist wie das aus den festen Nitrochlorverbindungen. Wahrscheinlich ist dies Oel Dinitrochlorbenzol. Alkoholische Kalilauge wirkt heftig darauf ein und giebt vielleicht Azoverbindungen.

α-Mononitrochlorbenzol erstarrt bei $-15^0$ in langen, dünnen Nadeln, β-Mononitrochlorbenzol erstarrt bei $-5^0$ in kleinen Nadelsternen. Diese Verbindungen geben mit Wasserstoff verschiedene Chloraniline.

*Chloranilin* $C_6H_6ClN$, aus krystallisirtem Nitrochlorbenzol mit Schwefelammonium erhalten, lässt sich nicht von Schwefelverbindungen trennen. Nur unter Anwendung von Salzsäure und 1 Thl. Zinn auf 2 Thl. Nitrochlorbenzol, das man zur Hälfte in Alkohol löst, erhält man die Base. Das Zinn wird mit Schwefelwasserstoff entfernt und die Basis mit Ammoniak gefällt und der flockige Niederschlag mit Wasserdampf destillirt. Die Ausbeute ist sehr gering. Aus Alkohol krystallisirt, bildet das Chloranilin farblose, reguläre Octaëder. Es löst sich in Aether und wenig in Wasser und riecht schwach nach Anilin. Es färbt weder rothes noch gelbes Papier und schmilzt bei $64^0$. Schwefelsäure und chromsaures Kali färben es rosa, Chlorkalklösung schmutzig orangeroth, mit wässriger Chromsäure verharzt es, mit Eisenchlorid in der Wärme giebt es ein in Alkohol lösliches violettes Pulver. Das schwefelsaure Salz $(C_6H_6ClN)_2SH_2O_4$, beim Vermischen von Schwefelsäure und alkoholischer Chloranilinlösung erhalten, giebt in kochendem Wasser leicht lösliche Blättchen. $C_6H_6ClN.HCl$ giebt über Schwefelsäure verdunstet, grosse, weisse monoklinoëdrische Pris-

1) Dann sind die früheren Angaben des Verf. unverständlich, denn bei den Versuchen, auf welche sich meine Bemerkung bezog, war die Concentration der Salpetersäure dieselbe (spec. Gew. 1,49) und nur die Dauer des Erhitzens eine verschiedene. F.

men, die leicht in Alkohol und Wasser löslich sind und vorsichtig verflüchtigt werden können. $2(C_6H_6ClNHCl)PtCl_4$ bildet grosse gelbe Blätter. Diese Verbindung ist mit der von Hofmann aus Chlorisatin erhaltenen ganz gleich.

*α-Monochloranilin* $C_6H_6ClN$, aus flüssigem α-Mononitrochlorbenzol mit Schwefelammonium oder Zinn und Salzsäure unter sehr heftiger Wärmeentwicklung entstanden, bildet nach Zusatz von Wasser eine schwarze, ölharzige Masse, die mit Wasser destillirt wird. Es geht dann ein gelbes stark riechendes und langsam zu gelben Blättchen (bei 0° schnell) erstarrendes Oel über. Diese Base bildet mit organischen Säuren, selbst starker Essigsäure keine Salze, die nicht durch Wasser zerlegt würden. Sie löst sich leicht in Aether und Alkohol, etwas in Wasser. Mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali färbt sie sich dunkelpurpurroth, mit Chlorkalk schmutzig roth. Chromlösung verharzt sie. Dünne Mineralsäuren lösen sie nicht. Das schwefelsaure Salz $(C_6H_6ClN)_2SH_2O_4$ bildet in kochendem Wasser lösliche, grosse, glänzende Tafeln, ähnlich dem Naphtalin. Wasser und Alkohol zersetzen se nicht beim Lösen. $C_6H_6ClNHCl$ bildet platte Blättchen zu Nadeln angehäuft, die sich in kaltem Wasser schon zersetzen. Das Platinsalz entsteht nur aus alkoholischer Lösung des salzsauren Salzes als ein in Alkohol löslicher, leicht sich bräunender krystallinischer gelber Niederschlag.

*β-Monochloranilin* $C_6H_6ClN$. Mit Zinn und Salzsäure kann diese Base aus β-Mononitrobenzol sehr glatt erhalten werden, es entsteht eine klare Doppelsalzlösung. Die Base wird mit Ammoniak frei gemacht und mit Wasserdampf abgetrieben. Sie bildet eine farblose, leicht am Licht sich bräunende Flüssigkeit, die unter 0° nicht erstarrt. Sie löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwer in Wasser. Diese Lösung wird leicht violettbraun. Gegen Säuren und Oxydationsmittel verhält sie sich wie α-Monochloranilin. $(C_6H_6ClN)_2SH_2O$ bildet zu Nadeln vereinigte Blättchen, die leicht in Alkohol und Wasser löslich sind. $C_6H_6ClNHCl$ bildet weisse Blättchen. In verdünnter Salzsäure löst sich die Base wenig und fällt bei Wasserzusatz aus. In starker Salzsäure gelöst fällt sie *nicht* durch Wasser. $2(C_6H_6ClNHCl)PtCl_4$ in wässriger Lösung erhalten bildet lange gelbe Nadeln.

Diese angeführten Isomerien lassen sich nach dem Verf. nur durch die Verschiedenheit der Wasserstoffe erklären, auf deren Rechnung die Metalepsie entstehen kann.

---

## Ueber ein neues Verfahren zur Bestimmung des Fluors, namentlich auch in Silicaten.

Von R. Fresenius.

(Zeitschr. anal. Chem. 5, 190.)

Der Verf. hat das Verfahren von Wöhler, bei welchem das Fluor als Kieselfluor entwickelt und aus dem Gewichtsverlust des

Apparates bestimmt wird, so umgeändert, dass das entweichende Kieselfluorgas aus der Gewichtszunahme eines leichten Absorptionsapparates bestimmt wird. Dieser Absorptionsapparat besteht aus einer U-förmigen Röhre von etwa 10—12 Cm. Schenkellänge und etwa 12 Mm. Weite, welche in dem einen, dem Gasstrome zugewandten Schenkel, zwischen Baumwollpfropfen, mit Wasser befeuchtete Bimssteinstückchen, in der untern Biegung und der Hälfte des andern Schenkels Natronkalk und im obern Theil des zweiten Schenkels, zwischen Baumwollpfropfen, geschmolzenes Chlorcalcium enthält. Zur Ergänzung der Absorption dient eine hinter der ersten angebrachte, halb mit Natronkalk und halb mit Chlorcalcium gefüllte U-förmige Röhre und zur Aufnahme des durch die bedeutende Menge schwefelsäuretrockner Luft aus den Absorptionsröhren entführten kleinen Wasserquantums ein Röhrchen, welches in der untern Biegung mit reiner concentrirter Schwefelsäure benetzte Glasstückchen enthält. Die Gewichtszunahme dieser drei Röhren ist der Ausdruck für das aufgenommene Kieselfluorgas. Der Entwickelungsapparat ist eine gewöhnliche Kochflasche von etwa 250 Cc. Inhalt mit doppelt durchbohrtem Kork, durch welchen von der einen Seite aus einem Gasometer mit Trockenapparat (Waschflasche mit concentrirter Schwefelsäure, darauf U-förmige Röhre mit Natronkalk und endlich, dem Entwicklungskolben zunächst, eine mit Glasstücken gefüllte Röhre, welche mit concentrirter Schwefelsäure benetzt sind) Luft bis auf den Boden geleitet wird, während durch die in der zweiten Durchbohrung befindliche Glasröhre das Kieselfluorgas in die Absorptionsröhren eintritt. Da directe Versuche aber gezeigt haben, dass bei der zur Zersetzung geeignetsten Temperatur (150—160°) etwas Schwefelsäure entweicht, so werden zwischen Entwicklungskolben und Absorptionsröhren noch 2 Röhren eingeschaltet, von denen die erstere leer ist, die andere in dem dem Gasstrome zugewandten Schenkel geschmolzenes Chlorcalcium, in dem andern Schenkel mit wasserfreiem Kupfervitriol imprägnirten Bimsstein enthält. Endlich bringt man hinter den 3 Absorptionsröhren noch eine Schutzröhre an, die im ersten Schenkel Chlorcalcium, im andern Natronkalk enthält. Der Entwicklungskolben steht auf einer auf einem Dreifusse ruhenden Eisengussplatte, welche in ihrer Mitte durch eine Gasflamme erhitzt wird. Um die Temperatur bestimmen zu können, stellt man neben den Entwicklungskolben eine andere zur Hälfte mit conentrirter Schwefelsäure gefüllte Kochflasche, deren nicht dicht schliessender Stopfen ein in die Schwefelsäure eintauchendes Thermometer trägt. Ist der ganze Apparat vollkommen schliessend hergerichtet, so wägt man eine so grosse Quantität der Substanz ab, dass die Menge des auftretenden Fluorkiesels womöglich nicht unter 0,1 Grm. beträgt. Es ist nothwendig, dass die Substanz zu einem unfühlbaren Pulver zerrieben ist. Enthält sie kein kohlensaures Salz, so ist sie ohne Weiteres zur Analyse geeignet, im andern Falle muss das kohlensaure Salz vorher weggeschafft werden. Dies geschieht, indem man die abgewogene Menge der Substanz mit Wasser erhitzt,

Essigsäure zusetzt bis zum geringen Vorwalten, auch — wenn das Fluor als in Wasser lösliches Fluormetall vorhanden sein sollte — essigsauren Kalk. Nachdem man im Wasserbade zur Trockne verdampft hat, behandelt man den Rückstand mit Wasser, filtrirt, wäscht das Unlösliche mit Wasser aus, trocknet, trennt möglichst vollständig vom Filter und fügt die Filterasche hinzu. Das ursprüngliche oder so behandelte trockne Pulver mischt man, wenn erforderlich, innig mit der entsprechenden Menge feinen Quarzpulvers (bei einem reinen Fluormetall etwa im Verhältniss von 1 : 10 bis 1 : 15; die künstlich bereitete lockere Kieselsäure ist nicht dazu brauchbar), bringt das Gemisch in den Entwicklungskolben, übergiesst mit reiner concentrirter Schwefelsäure von 1,848 spec. Gew., stellt einen mässigen Luftstrom her, erhitzt die Eisenplatte, schüttelt öfters um und steigert die Temperatur ganz allmälig, bis das Thermometer 150—160$^{0}$ zeigt. Sobald die Gasblasen am Flüssigkeitsrande, die man durch Umschwenken zum Verschwinden bringt, sich nicht mehr erneuern, was bei kleinen Mengen Fluormetall (0,1 Grm.) nach einer Stunde, bei grösseren (1,0 Grm.) nach 2 – 3 Stunden der Fall zu sein pflegt, entfernt man die Lampe unter der Eisenplatte, unterbricht den Luftstrom, nimmt die Absorptionsröhren heraus und verbindet, während man sie wägt, die zweite zum Zurückhalten der Schwefelsäure dienende Röhre mit den letzten Schutzröhren durch eine Glasröhre. Nach dem Wägen schaltet man die Röhren wieder ein, erhitzt von Neuem auf 150—160$^{0}$, stellt den Luftstrom her, lässt den Versuch $^{1}/_{2}$—1$^{1}/_{2}$ Stunden weiter gehen, unterbricht denselben dann wie zuvor und wägt die Absorptionsröhren wieder. Zeigt sich keine oder keine nennenswerthe Gewichtszunahme mehr, so ist die Analyse beendigt, im entgegengesetzten Fall muss sie so lange fortgesetzt werden, bis dies Ziel erreicht ist. Enthält die im Gasometer befindliche Luft Staub von organischen Substanzen, Spuren von Leuchtgas u. s. w. oder leitet man sie durch lange und neue Kautschukschläuche, so wird die Genauigkeit des Resultats beeinträchtigt, weil sich in Folge der Einwirkung der Schwefelsäure auf die organische Substanz Kohlensäure und schweflige Säure bilden. Diese Uebelstände werden fast ganz vermieden, wenn man das Gasometer nicht im Laboratorium, sondern an einem geeigneten Ort im Freien füllt und alle Verbindungen mit kurzen und ausgewaschenen Cautschuckröhren herstellt. Die dann noch bleibende geringe Fehlerquelle kann durch eine Correction beseitigt werden, welche darin besteht, dass man für jede Stunde, während welcher Luft durch die erhitzte Schwefelsäure streicht, 0,001 Grm. von der Gewichtszunahme der Absorptionsapparate in Abzug bringt. Diese Correction gründet sich auf zur Ermittelung der Grösse dieses kleinen Fehlers eigens angestellte Versuche.

Die nach dieser Methode vom Verf. ausgeführten Analysen ergaben sehr genaue Resultate.

# Ueber die Einwirkung des Chlorjods auf Schwefelkohlenstoff und über die dabei entstehenden Producte.

Von Rudolph Weber.

(Pogg. Ann. 128, 459.)

Trägt man Chlorjod in Schwefelkohlenstoff ein, so erfolgt eine sehr heftige Einwirkung und es bildet sich unter lebhafter Wärmeentwicklung eine tief braun gefärbte, sehr unangenehm riechende Flüssigkeit, in welcher Chlorschwefel, flüssiger Chlorkohlenstoff und ein krystallisirbarer, Chlorjod und Chlorschwefel enthaltender Körper sich befinden.

Das Chlorjod zersetzt hiernach unter Abgabe von Chlor den Schwefelkohlenstoff leicht, und zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur. Das Chlorjod wirkt also in diesem Falle viel heftiger als das freie Chlor.

Die erwähnte Umsetzung erfolgt nicht nur, wenn man festes dreifach Chlorjod in Schwefelkohlenstoff einträgt, sondern auch, wenn man auf Jod, welches in Schwefelkohlenstoff gelöst ist, Chlorgas einwirken lässt. Das Chlor wird unter Erwärmung von dem jodhaltigen Schwefelkohlenstoffe rasch und vollständig verschluckt. Die tief violettrothe Flüssigkeit verändert bald ihre Farbe; die Lösung nimmt einen dunkelbraunen Farbenton an. Da die zur Zersetzung des Schwefelkohlenstoffs erforderliche Menge von Chlor sehr erheblich ist, so findet eine beträchtliche Vermehrung des Volumens der Flüssigkeit statt. Die Beendigung der Einwirkung bemerkt man daran, dass die Wärmeentwicklung nachlässt und die Flüssigkeit eine weinrothe Färbung zeigt. Aus der erkalteten Lösung sondern sich dann reichlich prismatische Krystalle ab, welche leicht das Zuleitungsrohr verstopfen. Man erhält sie gross und schön ausgebildet, wenn man die warme Flüssigkeit recht langsam erkalten lässt.

Die von den erwähnten Krystallen abgegossene Flüssigkeit besteht im Wesentlichen aus einem Gemische von Chlorschwefel und Chlorkohlenstoff. Der grösste Theil des Jods steckt in der krystallisirten Verbindung, welche in dem erkalteten Gemische der genannten Flüssigkeiten nur schwierig löslich ist. Um den in der Auflösung befindlichen flüssigen Chlorkohlenstoff zu gewinnen, schüttet man dieselbe in kaltes Wasser, befördert die Zerlegung des Chlorschwefels durch Umrühren, ersetzt später das Wasser durch verdünnte Kalilauge und destillirt schliesslich das Product mit concentrirter Kalilauge. Man erhält auf diesem Wege, vorausgesetzt, dass die zur Zersetzung des Schwefelkohlenstoffs erforderliche Menge Chlor zugeführt worden ist, den zweifach Chlorkohlenstoff in reinem Zustande.

Da die Zersetzung des erzeugten Chlorjods sofort stattfindet, das dabei abgeschiedene Jod sogleich wieder Chlor aufnimmt und überträgt, so genügt eine verhältnissmässig geringe Menge von Jod, um die Zer-

setzung des Schwefelkohlenstoffs durch Chlor einzuleiten. Das Jod wird nach Beendigung der Zersetzung zum grossen Theile als Bestandtheil der erwähnten Krystalle abgesondert. Ist die Menge des Jods indessen zu gering, so geht die Zersetzung schwierig und langsam vor sich. Mit 4 Grm. Jod wurde die Zersetzung von 36 Grm. Schwefelkohlenstoff herbeigeführt. Dabei sonderten sich noch reichlich Krystalle aus.

Die Einwirkung des Chlorjods auf Schwefelkohlenstoff findet auch bei Gegenwart von Wasser statt. Bekanntlich löst sich dreifaches Chlorjod leicht in Wasser auf. Die gelbgefärbte Lösung bläuet die Stärke nicht, röthet auch nicht das Chloroform. Schüttelt man diese Lösung im verdünnten Zustande mit Schwefelkohlenstoff, so verschwindet die gelbe Farbe derselben und es nimmt der Schwefelkohlenstoff die bekannte rosa Färbung an, welche freies Jod ihm ertheilt.

Um die erwähnten granatrothen Krystalle aus der erkaltenden Flüssigkeit zu erhalten, giesst man die über den Krystallen stehende Flüssigkeit ab, bringt sie, um die anhaftende Mutterlauge zu beseitigen, schnell in ein entsprechend weites, am vorderen Ende zugespitztes Glasrohr und leitet trockenes Chlorgas so lange darüber, bis die Krystalle nicht mehr an der Glaswandung haften.

Diese Krystalle sind orangerothe, flächenreiche Prismen. Ihre Farbe ist der des sauren chromsauren Kalis täuschend ähnlich. Sie zerfliessen äussert rasch an der Luft zu einer braunen Flüssigkeit. Eine Messung liess sich dieses Umstandes wegen nicht ausführen. Mit Wasser zersetzen sie sich unter Zischen und unter Abscheidung von Schwefel. Verdünnte Salpetersäure löst sie klar auf. Erhitzt man sie rasch in einem offenen Glasrohre, so zersetzen sie sich in Chlor, Chlorjod und Chlorschwefel. In einem zugeschmolzenen Rohre vorsichtig erhitzt schmelzen die Krystalle zu einer braunen Flüssigkeit. Hierbei verflüchtigt sich etwas gelbes Chlorjod. Die nicht zu stark erhitzte, geschmolzene Masse bildet nach einiger Zeit wieder rothe Krystalle. Mit Schwefelkohlenstoff zersetzt sich die Verbindung.

Die Krystalle enthalten Chlor, Jod und Schwefel. Zur Analyse wurden sie sehr vorsichtig in Salpetersäure gelöst und aus der hierbei erzeugten klaren, nachher noch verdünnten Flüssigkeit wurde mit Barytlösung in der Siedehitze die Schwefelsäure gefällt. Aus einer andern Menge, welche in derselben Weise aufgelöst worden war, wurde nach Zusatz der entsprechenden Menge von schweflige Säure enthaltendem Wasser das Jod durch Palladiumlösung gefällt. Um den Gehalt an Chlor zu ermitteln, wurde aus neuen Lösungen Jod gemeinschaftlich mit Chlor durch Silberlösung gefällt, nachdem dieselben mit der zur Bindung des Jods eben erforderlichen Menge von wässriger schwefliger Säure versetzt worden waren. Von dem Gewichte des Niederschlages wurde das für das Jodsilber berechnete in Abzug gebracht. Es ergaben sich Werthe, die zur Formel führten: $JCl_3 + 2SCl_2$.

Jaillard (Ann. Chim. Phys. [3] 59, 454) hat bei Einwirkung von Chlor auf ein Gemenge von 1 Th. Jod und 2 Th. Schwefel eine Ver-

bindung von Chlorjod mit Chlorschwefel erhalten. Dieselbe bildet nach seiner Beschreibung prismatische, gelbroth gefärbte, äusserst zerfliessliche Krystalle von der Formel: $JCl_3 + SCl$.

Der Verf. hat die Versuche von Jaillard wiederholt und fand, dass seine Verbindung *nicht* die Formel $JCl_3 + SCl$ hat, sondern mit des Verf. Verbindung übereinstimmt, also nach der Formel $JCl_3 + 2SCl_2$ zusammen gesetzt ist.

---

## Ueber die Bromderivate des Camphers.

Von Th. Swarts.

(l'Institut, Nr. 1705, 287.)

Der Verf. ergänzt seine früheren Angaben mit Rücksicht auf die Mittheilung von Perkin (diese Zeitschr. N. F. 1, 533). Er findet es zunächst viel vortheilhafter den gebromten Campher nach dem von ihm früher angegebenen Verfahren zu bereiten und nicht nach der Methode von Perkin. Man kommt auf letzterem Wege nur viel umständlicher zu einem reinen Präparat. Der Schmelzpunct des gebromten Camphers liegt, wie Perkin angiebt, bei 274°. Nur durch einen Druckfehler stand in der ersten Abhandlung des Verf.'s 264°. — Ebenso ist die richtige Formel der Verbindung des gebromten Camphers mit Bromwasserstoff $6(\Theta_{10}H_{15}Br\Theta) + HBr$ und nicht $\Theta_{10}H_{15}Br\Theta + HBr$. — Der gebromte Campher sublimirt *nicht* bei gewöhnlicher Temperatur. — Das Campherbromid $\Theta_{10}H_{16}\Theta.Br_2$ zersetzt sich mit der Zeit auch bei gewöhnlicher Temperatur, namentlich rasch im Sonnenlichte. Es bildet sich hierbei gebromter Campher.

Destillirt man feuchten gebromten Campher oder lässt man auf destillirenden Campher tropfenweise Wasser fallen, so entweicht Br, BrH (auch $\Theta$?), und es bildet sich gewöhnlicher Campher. — Nach Perkin bildet gebromter Campher mit Brom eine zuweilen krystallisirende Verbindung. Der Verf. hat unter allen Umständen nur ein flüssiges Product erhalten. Dasselbe war sehr unbeständig und zerfiel rasch wieder zu gebromtem Campher. Unterwirft man das Bromid der Destillation, so entweicht das meiste Brom, daneben HBr und es geht ein bald erstarrendes Oel über, das zum grössten Theile aus gebromtem Campher besteht. — Erhitzt man gebromten Campher mit Brom einige Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr auf 120°, so entweicht beim Oeffnen der Röhren viel HBr. Man wäscht das entstandene Oel mit kalihaltigem Wasser, löst in siedendem Alkohol und entfärbt die Lösung durch Thierkohle. Beim Erkalten scheiden sich erst einige Oeltropfen aus und dann kleine glänzende Krystalle, die man zwischen Fliesspapier trocknet. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren erhält man reinen *Dibrom-Campher* $\Theta_{10}H_{14}Br_2\Theta$. Derselbe

bildet kleine, den Sodakrystallen ähnliche Prismen. Sein Geruch ist schwächer als der des Camphers und erinnert mehr an Terpentinöl. Sein Geschmack ist bitter. In Wasser ist der Dibrom-Campher unlöslich, in Alkohol ist er weniger löslich als gewöhnlicher und als Monobrom-Campher. Er schmilzt bei 114,5° und auch unter siedendem Wasser. Er siedet unter erheblicher Zersetzung bei 285°. Es entweicht dabei viel HBr, ein anderer Theil verkohlt und im Destillate ist eine ölige Bromwasserstoffverbindung, welche durch Wasser zersetzt wird. Es ist nicht vortheilhaft den Dibrom-Campher direct aus Campher und 2 Mol. Brom zu bereiten. Man erhält ein schwarzes, schwer zu reinigendes Product. Auch muss man mit trockenen Substanzenzen arbeiten. Bei Gegenwart von Feuchtigkeit entsteht ein nicht weiter untersuchtes Harz.

---

## Ueber die basisch essigsauren und basisch salpetersauren Salze des Bleis.

Von Dr. Julius Löwe.

(J. pr. Chem. 98, 385.)

A. *Basisch salpeterssaure Salze.* 1. *Einbasisch salpetersaures Blei* $2(PbO)NO_5,HO$ wird erhalten durch Vermischen der Lösung des einfach basisch essigsauren Bleis mit Salpeterlösung und Umkrystallisiren des Niederschlags. Beim langsamen Abkühlen der Lösung scheidet es sich in derben Krystallen, bei Gegenwart von neutralem salpetersauren Blei oft in feinen Schuppen ab. Ueberschüssiges Ammoniak zersetzt es ohne Abscheidung von Oxydhydrat in fünffach basisches Salz $PbONO_5 + 5PbO$. Beim Erhitzen schmilzt es unter Entwicklung von Untersalpetersäure.

2. *Zweifach basisch salpetersaures Blei* $3(PbO)NO_5,HO$ oder $2[3(PbO)NO_5],HO$; wird erhalten durch Vermischen des gelösten zweifach basisch essigsauren Bleis mit Salpeterlösung. Es ist in kaltem Wasser etwas löslicher, als das vorige Salz, krystallisirt aus der heissen Lösung in kleinen harten Säulen und wird durch Alkohol in kleinen Krystallen gefällt. In Masse hat es oft einen schwach bläulichen Stich. Die wässrige Lösung wird nach einiger Zeit durch die Kohlensäure der Luft getrübt, wodurch das Salz anfangs in einfach basisches, später in neutrales übergeht.

3. *Fünffach basisch salpetersaures Blei* $6(PbO)NO_5,HO$ entsteht auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak zu der Lösung eines der beiden vorigen Salze als sehr feiner, in Wasser fast absolut unlöslicher Niederschlag. Beim Glühen zerfällt es, ohne zu schmelzen, in Untersalpetersäure Wasser, und Bleioxyd.

B. *Basisch essigsaure Salze.* 6 Th. Bleizucker in 30 Th. Wasser gelöst wurden mit 7 Th. feingeriebener guter Bleiglätte entweder längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 100° digerirt, bis der unlösliche Rückstand vollständig weiss geworden war. Die kalt filtrirte Flüssigkeit gab in beiden Fällen mit Salpeterlösung einfach basisch salpetersaures Blei, woraus der Verf. den Schluss zieht, dass sie auch das einfach basisch essigsaure Salz enthielt. Der Rückstand löste sich mit Ausnahme einer kleinen Menge von kohlensaurem Blei beim Behandeln mit grösseren Mengen siedenden Wassers vollständig auf. Die filtrirte Lösung blieb bei Luftabschluss nach dem Erkalten klar und gab mit Salpeterlösung das Salz $2[3(PbO)NO_5]HO$, was zu dem Schlusse berechtigt, dass sie das zweifach basisch essigsaure Salz enthielt. Die das einfach basisch essigsaure Salz enthaltende Lösung liefert bei fernerer Behandlung mit Bleiglätte das zweifach basische Salz und das letztere Salz lässt sich überhaupt sogleich durch einen grössern Zusatz von Bleiglätte erhalten. Nie bildet sich bei dem obigen, von Liebig zur Darstellung des Bleiessigs angegebenen Verhältniss von Bleizucker und Bleiglätte ein fünffach basisches Salz. Das *zweifach basisch essigsaure Salz* erhält man am leichtesten, wenn man 100 Cc. bei gewöhnlicher Temperatur gesättigter Bleizuckerlösung, mit 100 Cc. destillirten Wassers verdünnt, in 40—50 Cc. Ammoniakflüssigkeit von 0,96 spec. Gewicht giesst und die vor Zutritt von Kohlensäure geschützte Lösung längere Zeit im Wasserbade erhitzt. Schon während des Erhitzens belegen sich die Wände des Kolbens mit seideglänzenden concentrisch gruppirten Nadeln oder es scheiden sich dieselben doch beim Erkalten in reicher Menge ab. Selbst wenn man mehr Ammoniak als 50 Cc. anwendet, erhält man noch Ausscheidungen, die sich bis auf einen sehr kleinen Rückstand von kohlensaurem Blei fast vollständig in kaltem, leichter in heissem Wasser lösen, wenn man die Niederschläge nur zuerst zwischen Leinwand, dann zwischen Fliesspapier scharf auspresst und neben Schwefelsäure zur Entfernung des anhängenden Ammoniaks trocknet. Wendet man weniger als 20 Cc. Ammoniak auf 100 Cc. Bleizuckerlösung an, so bleibt die Lösung auch nach längerem Stehen bei Luftabschluss klar und enthält dann vorzugsweise einfach basisch essigsaures Blei. Ein fünffach basisch essigsaures Salz bildet sich durch Zusatz von Ammoniak zu Bleizuckerlösung nicht, dasselbe entsteht auch nicht, wenn man die Lösung des zweifach basischen Salzes mit Ammoniak versetzt. Bei dem letzteren Versuche entstand nur eine schwache Trübung von kohlensaurem Blei. Wird das zweifach basische Salz auf die Weise dargestellt, dass man umgekehrt verfährt und das Ammoniak in die Bleizuckerlösung giesst, so bildet sich zuerst einfach basisches Salz und durch den Ammoniaküberschuss zweifach basisches, nebst Bleioxydhydrat. Letzteres löst sich zum Theil in der Lösung des zweifach basischen Salzes auf und scheidet sich bei Ammoniaküberschuss wieder aus. Eine derartige Lösung giebt deshalb bei Ammoniakzusatz eine etwas stärkere Abscheidung und die Wände des

Gefässes belegen sich mit harten glänzenden Körnern, welche sich unter dem Mikroskop als reguläre Octaëder von Bleioxydhydrat zu erkennen geben. In der Lösung bleibt aber auch in diesem Falle unverändertes zweifach basisches Salz. Der Verf. hat seine Versuche noch auf mannigfaltige Weise modificirt, aber es gelang ihm weder durch Digestion mit Bleiglätte noch mit Ammoniak ein basischeres Salz als das zweifach basische zu erhalten. Die Existenz eines fünffach basisch essigsauren Salzes ist daher sehr unwahrscheinlich.

Die Lösung des zweifach basischen Salzes giebt mit chemisch reiner Aetzkalilösung einen höchst feinen, fast schleimigen Niederschlag von Bleioxydhydrat, der nach dem Auswaschen und Trocknen bei 105° die Zusammensetzung 2(PbO)HO hat. Gegen eine Bleizuckerlösung verhält sich reines Kali ähnlich wie Ammoniak. Es entsteht zuerst ein Niederschlag von zweifach basischem Salz, der beim Umschütteln wieder verschwindet, indem er sich mit dem in der Lösung noch befindlichen neutralen Salz in einfach basisches Salz umsetzt; auf tropfenweisen Zusatz von mehr Kali entsteht ein bleibender Niederschlag von zweifach basischem Salz, der durch überschüssiges Kali in Bleioxydhydrat verwandelt wird.

Das *einfach basisch essigsaure Blei* wird in minder reinem Zustande durch Behandeln von 1 Aeq. Bleizucker mit 1 Aeq. möglichst reiner Bleiglätte erhalten. Reiner und schneller erhält man es, wenn man 100 Cc. bei mittlerer Temperatur gesättigter Bleizuckerlösung in 30—36 Cc. Ammoniak von 0,96 spec. Gew. giesst, nach 24 Stunden den Niederschlag auf Leinwand sammelt, mit wenig Wasser wäscht, stark auspresst und ihn dann in 100 Cc. einer bei mittlerer Temperatur gesättigten Bleizuckerlösung einträgt. Das Salz ist in kaltem Wasser sehr leicht löslich und nur die sehr concentrirte Lösung kann zur Krystallisation gebracht werden, durch 90 proc. Alkohol, selbst in grossem Ueberschuss, wird es aus der wässrigen Lösung nicht abgeschieden.

Beim Erhitzen von trocknem neutralen essigsauren Blei auf 280° entsteht neben Bleioxyd und kohlensaurem Blei je nach der Länge der Zeit entweder einfach basisches oder zweifach basisches Salz, oder ein Gemenge beider. Ein halb basisch essigsaures Blei von der Formel $2(PbOC_4H_3O_3) + PbO$, wie es Liebig, Payen und Schindler beschreiben, konnte der Verf. auf diese Weise nicht erhalten. Mit Sicherheit existiren nach des Verf.'s Versuchen demnach nur 3 Verbindungen des Bleis mit der Essigsäure: das neutrale, das einfach basische und das zweifach basische Salz.[1])

1) Vergl. Payen, diese Zeitschrift N. F. 2, 575.

## Ueber einige Thialdinsalze.

Von E. Brusewitz und M. Cathander.

(J. pr. Chem. 98, 315 aus Oefvers. af K. Vetensk Ak. Förh. 1865, 22, 337.)

Das Thialdin wurde auf die gewöhnliche Weise aus Aldehydammoniak mit Schwefelwasserstoff dargestellt. Bisweilen bilden sich beim Einleiten von Ammoniak in ätherische Aldehydlösung keine Krystalle, sondern ein schweres Oel, welches durch Schwefelwasserstoff sich nicht zu verändern scheint. Wenn man zu diesem Ammoniak setzt und mit dem Einleiten von Schwefelwasserstoff fortfährt, bilden sich unter gewissen Bedingungen grosse Krystalle von Thialdin. Kommen zufällig kleine Krystalle von Aldehydammoniak längere Zeit mit Paraldehyd in Berührung, so entstehen grosse Krystalle von den Eigenschaften des Metaldehyds.

Die Salze des Thialdins krystallisiren im Allgemeinen nicht und zersetzen sich auch leicht. Eine eigenthümliche Zersetzung besteht darin, dass besonders die sauren Salze beim Verdunsten im Exsiccator eine Anzahl feiner Krystallnadeln an der Wand des Gefässes, welches die Schwefelsäure enthält, absetzen. Die Verf. vermuthen, dass diese Krystalle Schwefelallyl[1]) seien ($ЄC_6H_{13}NS_2 - NH_3 = 2(ЄC_3H_5;S)$).

*Jodwasserstoff-Thialdin* $ЄC_6H_{13}NS_2,HJ$ scheidet sich aus einer mit Jodkalium vermischten Lösung von schwefelsaurem Thialdin in kleinen Prismen oder Blättern aus, ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser und in Aether und Alkohol leicht löslich.

*Bromwasserstoff-Thialdin* $ЄC_6H_{13}NS_2,HBr$ krystallisirt in geraden rhombischen Prismen und gleicht in seinen Eigenschaften dem vorigen Salze.

*Cyanwasserstoff-Thialdin.* Fügt man zu schwefelsaurem Thialdin hinreichend Cyankalium, so bildet sich ein weisser Niederschlag und ein auf der Lösung schwimmendes Oel. Nach einiger Zeit gehen Niederschlag und Oel in Krystalle über, die sich aus Aether leicht umkrystallisiren lassen.

*Saures schwefelsaures Thialdin* $ЄC_6H_{13}NS_2,H_2SΘO_4$. Beim Verdunsten einer mit Ueberschuss von Thialdin bereiteten schwefelsauren Lösung in gelinder Wärme bilden sich viel Zersetzungsproducte, namentlich die eben erwähnten feinen Nadeln, neben saurem Sulfat. Auch im Exsiccator bleiben diese Nadeln nicht aus, hauptsächlich aber entstehen grosse Prismen des sauren Sulfats, die in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind.

*Saures phosphorsaures Thialdin* $ЄC_6H_{13}NS_2,H_3PΘO_4 + H_2Θ$ bildet und zersetzt sich auf ähnliche Art, wie das saure Sulfat. Es krystallisirt in feinen Nadeln, die in Alkohol, Wasser und Aether sehr leicht löslich sind, und in höherer Temperatur schmelzen. Versetzt man

1) Das Schwefelallyl ist indess bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. F.

die schwefelsaure Thialdinlösung mit phosphorsaurem Natron, so besteht der weisse Niederschlag aus freiem Thialdin.

*Oxalsaures Thialdin*, wahrscheinlich ein saures Salz, schiesst in grossen, anscheinend quadratischen Krystallen an und zersetzt sich ebenfalls leicht beim Verdunsten.

*Weinsaures Thialdin* scheint grosse Prismen des 2- und 1-gliedrigen Systems zu bilden.

Essigsäure verwandelt das Thialdin ganz und gar in einen ölartigen Stoff, ohne Spur von krystallisirender Verbindung. Rhodankalium im Ueberschuss zu schwefelsaurer Thialdinlösung gesetzt, veranlasst starke Gasentwicklung (keine $CO_2$ oder $H_2S$) und die Ausscheidung eines krystallinischen Niederschlags.

---

## Ueber die Phosphornebel.

Von Dr. Werner Schmid.

(J. pr. Chem. 98, 414.)

Nach des Verf. Versuchen entstehen die Phosphornebel, sowie das Leuchten desselben, wie auch schon Schrötter ermittelt hat, ausschliesslich durch Oxydation des durchsichtigen Phosphordampfes. Ströme von indifferenten Gasen reissen bei gewöhnlicher Temperatur so bedeutende Mengen von Phosphordampf mit sich, dass das Element mit Leichtigkeit in vorgeschlagenem Schwefelkohlenstoff aufgefangen und daraus isolirt werden kann. Ist das Gas rein und vollkommen frei von Sauerstoff, so tritt weder Leuchten noch Nebel auf. Die Nebel sind, da wo sie entstehen, sich oxydirender und dadurch leuchtender Phosphor, einmal entstanden, sind sie in Sauerstoff oder in einem indifferenten Gas suspendirte Phosphorsäure, unter Umständen noch mit phosphoriger Säure oder freiem Phosphor gemengt. Die Natur der Nebel ist local different, je nach den Mengenverhältnissen zwischen Phosphor und Sauerstoff; in abgesperrten Gasen ist das Leuchten und die Nebelbildung um so verbreiteter, je verdünnter der Sauerstoff ist. Die Nebelbildung ist nicht von Wasserzersetzung oder Wasserbindung bedingt, denn der Phosphor bildet mit trocknem Sauerstoff Nebel und leuchtet. Wasserstoffsuperoxyd und salpetrigsaures Ammon sind nur zufällige Bestandtheile der Nebel. Polarisation des Sauerstoffs und Nebelbildung sind nicht gleichzeitige Prozesse und bedingen sich jedenfalls nicht gegenseitig, denn die Polarisation und die dabei stattfindende Bildung von Ozon und Antozon erfordern Wasser. Der Geruch der „Phosphorluft“ rührt sehr oft nicht von Ozon, sondern von Phosphordampf, muthmasslich im Oxydationsacte, her. Durch die schnelle Verbrennung des Phosphors in freier Luft bei hoher

Temperatur entsteht nicht Phosphorsäure allein, es lassen sich in dem aufsteigenden Rauche stets noch Spuren von phosphoriger Säure nachweisen und man darf deshalb wohl annehmen, zumal da phosphorige Säure höchst leicht verbrennlich ist, dass sie das erste und die Phosphorsäure erst das zweite Product der raschen Verbrennung ist. Nach des Verf.'s Ansicht verhält es sich mit der langsamen Verbrennung ebenso, und da das Leuchten nur in der Nähe der Phosphorstücke gesehen wird, so darf wohl angenommen werden, dass es nur der Bildung des niederen Oxydes, aber nicht derjenigen der Phosphorsäure zukommt. Die Ozonisation des Sauerstoffs erfordert, wie oben schon erwähnt, Wasser. Phosphor und Wasser wirken aber, wie der Verf. sich überzeugt hat, bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf einander ein und die Phosphorsäure ozonisirt Luft nicht. Es ist daher möglich, dass der Phosphor gar nicht ozonisirt, sondern dass dieser Prozess die Folge der Reaction eines Phosphoroxyds und des Wassers ist, eine Auffassung, die auch dadurch unterstützt wird, dass Ozon sich nur bei einem gewissen Verhältniss des Ueberschusses von Phosphordampf bildet.

---

## Neues Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Gerbstoffs.

Von R. Pribram.

(Wittstein's Vierteljahresschr. 15, 520.)

1 Grm. der zu untersuchenden Pflanzentheile wird durch Digestion mit heissem Wasser ausgezogen, der Auszug filtrirt und mit einer Lösung von 1 Grm. Bleizucker in 50 Grm. Wasser versetzt. Den schmutzig graugelben Niederschlag sammelt man, nachdem er sich abgesetzt hat, auf einem gewogenen Filtrum, wäscht ihn gut aus und legt ihn zum Trocknen zuerst auf Fliesspapier. Wenn er in den dünnsten Lagen anfängt trocken zu werden, muss man das Filtrum zu einem Halbkreis zusammenlegen und die offenen Ränder umbiegen, weil das gerbsaure Blei die Eigenschaft hat beim Trocknen zu harzartig spröden Massen zusammenzuschrumpfen, die sich dann theilweise vom Papier ablösen, zahlreiche Risse bekommen und dabei feine Splitterchen in die Luft entsenden. Der lufttrockne Niederschlag wird noch eine Stunde auf 120—130° erhitzt, dann gewogen und zur Ermittelung des Bleigehaltes in einem Porzellantiegel so lange mässig geglüht, bis keine Kohle mehr zu bemerken ist, hierauf mit Salpetersäure befeuchtet, wieder eingetrocknet, von Neuem geglüht und gewogen. Die Differenz der beiden Wägungen ergiebt die Menge der Gerbsäure. Der Niederschlag im Extract der Galläpfel und der Eichenrinde hatte die Zusammensetzung $5PbO + C_{54}H_{19}O_{31}$, der im Extract

von Knoppern die Zusammensetzung $6PbO + C_{54}H_{19}O_{31}$, vorausgesetzt, dass die Gerbsäure in den drei verschiedenen Gerbstoffen dieselbe Zusammensetzung hat. Zur approximativen Bestimmung empfiehlt der Verf. bei den Proben unter ganz gleichen Umständen den Niederschlag in einem graduirten Gefäss sich lange Zeit absetzen zu lassen und dann aus dem Volumen desselben auf die Menge der Gerbsäure zu schliessen.

---

**Magnesiagehalt der käuflichen Barytsalze.** Von W. Reuling. Nach den Beobachtungen des Verf. enthalten die meisten Barytsalze, sofern sie nicht aus künstlichem schwefelsauren Baryt bereitet worden sind, also die im Handel vorkommenden wohl ohne Ausnahme, nicht unbeträchtliche Mengen Magnesia. (Zeitschr. anal. Chem. 5, 72.)

---

**Zur Elementaranalyse hygroskopischer Substanzen.** Von W. Stein. Die nur an der Luft oder im Exsiccator abgetrocknete Substanz wird im Schiffchen in die zur Elementaranalyse vollständig vorgerichtete Verbrennungsröhre gebracht. Dann werden 3—4 Zoll hinter dem Schiffchen ein oder zwei Brenner angezündet und ein auf diese Weise erhitzter und vollkommen trockner Luftstrom über die Substanz geleitet. Nach längerer Zeit werden, ohne dass der Luftstrom unterbrochen wird, die Apparate abgenommen und gewogen. Die Wägung des Kaliapparates lässt erkennen, ob schon eine Zersetzung der Substanz stattgefunden hat, die Zunahme der Chlorcalciumröhre ergiebt den Wassergehalt. Um sicher zu sein, dass alles Wasser fort ist, ist es rathsam dieselbe Operation nochmals vorzunehmen und erst dann zur eigentlichen Verbrennung zu schreiten. In Fällen, wo zur Austreibung des Wassers eine höhere Temperatur erforderlich ist, hängt der Verf. an vier dünnen Drähten ein Kupferblech zwischen Brenner und Röhre an der Stelle, wo das Schiffchen steht, auf, schiebt ein Thermometer dazwischen und zündet einen Brenner unter dem Bleche an. Die Temperatur in der Röhre ist selbstverständlich etwas niedriger als die Angabe des Thermometers. Nach beendigter Austrocknung wird durch Lösen der Drähte das Kupferblech entfernt. (Zeitschr. anal. Chem. 5, 33.)

---

**Zur Erkennung freier Säure in der schwefelsauren Thonerde.** Von W. Stein. Dazu eignet sich am besten ungeleimtes Ultramarinpapier, welches 0,8 Proc. Schwefelsäurehydrat noch deutlich erkennen lässt. Weiteres darüber will der Verf. später mittheilen. (Zeitschr. anal. Chem. 5, 35.)

---

**Ueber die gasvolumetrische Analyse.** Von Dr. Ernst Dietrich. Zur Bestimmung des Stickstoffs in Ammoniaksalzen empfiehlt der Verf. die Zersetzung derselben mittelst der von Knop (Chem. Centr. 1860, 243) angegebenen bromirten Lösung von unterchlorigsaurem Natron in dem von ihm früher (Zeitschr. anal. Chem. 4, 162) beschriebenen Apparat. Die Zersetzungsflüssigkeit wurde durch Ausfällen von gutem Chlorkalk mit kohlensaurem Natron und Hinzufügen von 2—3 Grm. Brom per Liter zu der vorher stark alkalisch gemachten Lösung bereitet und ihre Zersetzungsfähigkeit durch Titriren mit arsenigsaurem Natron festgestellt. 50 Cc. dieser Flüssigkeit entsprachen 200 Milligrm. Stickstoff. Zur Zersetzung wurden immer 50 Cc. der Flüssigkeit verwendet und die zu zersetzende Substanz entweder in 10 Cc. Wasser aufgelöst oder damit angerührt, wenn sie unlöslich war. Mit Berücksichtigung der gewöhnlichen Correctionen des abgelesenen Volumens und der Absorptionsfähigkeit der Entwicklungsflüssigkeit, welche vorher bestimmt wurde, erhielt der Verf. nach dieser Methode ausserordent-

lich genaue Resultate. Da dieselbe nur wenig Zeit in Anspruch nimmt, lässt sie sich auch bequem anwenden, um den Ammoniakgehalt in der vorgelegten Salzsäure bei den Stickstoffbestimmungen nach Will und Varrentrapp zu ermitteln. Ferner kann man auf diese Weise kleine Mengen von Phosphorsäure durch die Messung des Stickgases bestimmen, welches sich aus dem durch molybdänsaures Ammoniak erhaltenen Niederschlag entwickelt. Nach des Verf. Versuchen enthält dieser Niederschlag auf 1 Atom Phosphorsäure 3 Atome Ammoniak und es entsprechen demnach 42 Gewichtstheile Stickstoff 71 Gewichtstheilen Phosphorsäure.

(Zeitschr. anal. Chem. 5, 36.)

---

**Ueber einige Reductionsversuche mit Zink.** Von Dr. C. Stahlschmidt. Fein vertheiltes Zink führt bei Gegenwart von einem löslichen Alkali die salpetersauren Salze fast augenblicklich in salprigsaure Salze über, so dass man damit sehr zweckmässig sich salpetrigsaure Salze darstellen kann. Man kann den auf jeder Zinkhütte leicht zu habenden Zinkstaub (Zn 39,99 + Pb 2,47 + Cd 4,09 + ZnO 49,76 + $ZnOCO_2$ 3,29 + Rückstand 0,39 = 99,99) zweckmässig anwenden, nachdem man diesen Staub mit Wasser und Säuren gewaschen hat.

Bringt man zu einer gesättigten Lösung von salpetersaurem Kali Zinkpulver und lässt das Gemisch mehre Tage stehen, so entsteht salpetrigsaures Kali, Zinkoxyd und freies Kali in *geringer* Menge. Erwärmt man auf 60°, so entsteht Zinkoxyd, freies Kali und Ammoniak neben wenig salpetrigsaurem Kali, und Stickgas wird frei. Beim Kochen der Flüssigkeit endlich entsteht viel Zinkoxyd, Kali und Ammoniak, fast kein salpetrigsaures Kali und viel Stickgas. Salpetrigsaures Kali in grosser Menge erhält man aber, wenn man eine bei 30—40° gesättigte Lösung von Salpeter mit $^1/_{10}$ Vol. Ammoniak versetzt und Zinkpulver zugiebt und die Heftigkeit der Einwirkung durch Abkühlen mässigt. Die Zersetzung des Salpeters kann daran erkannt werden, dass die von Ammoniak und Zinkoxyd befreite Lösung bei Zusatz des 4fachen Vol. Alkohols keinen krystallinischen Niederschlag mehr giebt. Man filtrirt dann die durch Kochen von Ammoniak befreite Lösung vom Zinkoxyd ab, fällt das gelöste Zink und Kadmium mit Kohlensäure oder kohlensaurem Kali, filtrirt, entfernt die Kohlensäure durch verdünnte Salpetersäure und beseitigt den Salpeter durch Krystallisation. Wenn man eine gesättigte Salpeterlösung mit einem Ueberschuss von Salpeter, Ammoniak oder Kali und viel Zink versetzt, so geräth die Flüssigkeit ins Kochen und der Salpeter wird zu Kali, Stickgas und Ammoniak zersetzt. Ganz so verhält sich Natriumamalgam, wie de Wilde (Ann. Ch. Pharm. Suppl. 3, 175) gezeigt hat. Nach Maly (diese Zeitschr. N. F. 1, 532) bildet sich aus Zink, kohlensaurem Zink und heisser Kalilauge ameisensaures Kali. Der Verf. konnte diese Beobachtung nicht bestätigen.

Wie gegen salpetersaures Kali verhält sich das Zink gegen salpetersaures Aethyl und viele andere organische Verbindungen, das rothe Blutlaugensalz z. B. wird in gelbes verwandelt. Ferner jodsaure, aber nicht chlorsaure Salze werden reducirt. Auch zur Indigreduction hält der Verf. den Zinkstaub für sehr geeignet.

Der Zinkstaub zersetzt das Wasser *langsam* bei gewöhnlicher Wärme. Endlich wegen seines Oxydgehaltes kann er zur Abscheidung von *Barythydrat* aus Schwefelbaryum zweckmässig verwendet werden.

(Pogg. Ann. 128, 466.)

---

**Ueber Speisen** (Hüttenproducte). Von C. Rammelsberg. Der Verf. giebt eine Zusammenstellung vieler Speisenanalysen und fügt folgende hinzu: 1. eine grossblättrige, kupferrothe aus Westphalen, sp. Gew. 7,762; ferner 3 Speisen von der Stephanshütte im Zipser-Comitat in Ungarn; 2. blättrig, zum Theil feinkörnig, weiss, sp. Gew. 7,552; 3. zum Theil zweigliedrig,

sonst blättrig, fast silberweiss, sp. Gew. 7,524; 4. körnig und blättrig, sp. Gew. 7,00

| 1. | | 2. | | 3. | 4. |
|---|---|---|---|---|---|
| S = | 2,29 | As = | 1,71 | 0,28 | 0,66 |
| As = | 41,10 | Sb = | 63,34 | 75,27 | 76,03 |
| Ni = | 47,64 | Bi = | 5,84 | 6,44 | 13,74 |
| Cu = | 6,37 | Cu = | 24,33 | 18,49 | 0,38 |
| Fe = | 2,60 | Fe = | 4,38 | 1,00 | Spur |
| | 100 | Ni = | 0,40 | 0,61 | 9,19 |
| | | | 100 | 101,09 | 100 |

Der Verf. stellt ferner für sämmtliche Speisen eine Anzahl allgemeiner Formeln auf und kommt zu dem Schluss, die Speisen, gleich den natürlich vorkommenden Arsen- und Antimonlegirungen, sind isomorphe Mischungen und diese zeigen in Folge der Heteromorphie der Metalle verschiedene Krystallformen. (Pogg. Ann. 128, 441.)

---

**Ueber die Darstellung des festen Phosphorwasserstoffs.** Von Fr. Rüdorff. Die aus Phosphorbijodid (aus 6 Grm. P und 50 Grm. J in 100 Cc. $CS_2$ dargestellt) durch Zersetzung mit Wasser, neben nicht selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff, entstehende Verbindung ist, entgegen so vielen Angaben, nicht Phosphor, sondern fester Phosphorwasserstoff mit allen Eigenschaften, die diesem Leverrier und P. Thenard (Ann. chim. Phys. 14, 5) zuschreiben. Die Analyse wurde theils als Gasanalyse, durch Zerlegung der Verbindung durch Hitze in einem unwirksamen Gas in Phosphor, Phosphorwasserstoff und Wasserstoff und Wegnahme des Phosphorwasserstoffs durch Kupferlösung, theils durch Oxydation des Phosphors in einer anderen Menge zu Phosphorsäure bewerkstelligt. Sie führte zu der Formel $P_2H$. Die Ausbeute an $P_2H$ ist 1,9—2,3% vom Jodphosphor, daher die Umsetzung vielleicht: $20PJ_2 + 48HO = 2P_2H + 2PH_3 + 3PO_5 + 11PO_3 + 40HJ$ ist, für diese würden 2,2% $P_2H$ verlangt. (Pogg. Ann. 128, 473.)

---

**Ueber das Krystallisiren des Phosphors.** Von Blondlot. Nur durch Sublimiren lässt sich der Phosphor leicht in Krystallen gewinnen. Man zieht den Hals eines kleinen Kolbens, 2–3 Cm. von dessen Anfang, bis zu Federkieldicke aus. Andererseits schmilzt man Phosphor unter Wasser in Glasröhren, von eben diesem engen Durchmesser. Die Phosphorstangen werden zerschnitten, abgetrocknet und zu etwa 2 Grm. in den Kolben gebracht. Man kühlt nun den Kolben ab und schmilzt den Hals zu, indem man den Kolben möglichst senkrecht hält. Nach 24 Stunden hat der Phosphor allen Sauerstoff absorbirt und leuchtet nicht mehr. Man erwärmt dann den Kolben auf einem gelinde erhitzten Wasserbade bis zum Schmelzen des Phosphors. Der Kolben wird in einer unbeweglichen Lage festgehalten und vor dem Lichte geschützt. Nach 2–3 Tagen setzten sich am oberen Ende des Kolbens prachtvolle Krystallisationen an, welche den Glanz und das Farbenspiel des Diamanten zeigen. Die Krystalle sind offenbar Würfel. Es wurden auch Octaëder beobachtet und einzelne glänzende Nadeln. Der bei Lichtabschluss sublimirte Phosphor ist vollkommen farblos, durch Sonnenlicht, sogar schon durch diffuses Tageslicht färbt er sich nach einigen Minuten granatroth. In diesem Zustande bewahrt aber der Phosphor seine Form, Durchsichtigkeit und seinen Glanz. Bringt man den Kolben wieder auf das Wasserbad, so bedecken sich die rothen Krystalle mit neuen weissen. Man kann daher den rothen Phosphor nicht wohl amorphen nennen. (Vergl. Hittdorf, diese Zeitschr. N. F. 1, 709.) (Compt. rend. 63, 397.)

---

**Ueber das Verhalten des Jodsilbers im Lichte.** Von M. Carey Lea. Den Angaben von Vogel und Reissig entgegen hält der Verf.

das reine Jodsilber doch für lichtempfindlich. Silber wurde auf einer Glasplatte niedergeschlagen und völlig jodirt. Nach dem vollkommenen Auswaschen nahm dieses Jodsilber Lichteindrücke an. Die Wirkung des Lichtes beruht in diesem Falle auf einer physikalischen Umwandlung und nicht in einer Reduction. Denn eine mit reinem Jodsilber belegte Platte wurde mehrere Stunden starkem Sonnenlichte ausgesetzt und hierauf 36 Stunden im Dunkeln gehalten. Bedeckte man sie dann mit einem Negativ, so wurde nach einer Belichtung von 2 Secunden ein schönes Bild erhalten. Ebenso wurde frisch gefälltes und gut gewaschenes AgJ noch feucht dem Sonnenlichte ausgesetzt. Es färbte sich dabei dunkler, nahm aber beim Behandeln mit verdünnter Salpetersäure wieder seine gelbe Farbe an. Freies Silber konnte dabei nicht nachgewiesen werden. Daher erklärt es sich auch, dass, wenn man eine präparirte Platte mit einem harten Gegenstande im Dunkeln presst, beim nachherigen Hervorrufen ein Bild des Gegenstandes erhalten wird.

Eine bromo-jodirte Collodionplatte wurde in der Kammer belichtet und hierauf in eine verdünnte Lösung von saurem salpetrigsaurem Quecksilberoxyd getaucht. Alles AgBr und AgJ verschwand, wurden dann aber die gewöhnlichen Entwicklungsflüssigkeiten darauf gebracht, so entstand ein gutes Bild. — Endlich lassen sich Negative mit einer Quecksilberlösung ebenso gut hervorrufen, wie mit einer Silberlösung.

(Sill. Amer. Journ. [2]. 42, 198.)

---

**Specifisches Gewicht der wässrigen Salpetersäure.** Von J. Kolb. Die angewandte Säure war rein und frei von Untersalpetersäure. Die Bestimmungen wurden in Fläschchen von 50 Cc. Inhalt vorgenommen. Um den Säuregehalt festzustellen, wurde der verdünnten Säure eine Menge chemisch reinen kohlensauren Calciums zugefügt. Das Gewicht der nicht gelösten Menge des Letzteren gab den Säuregehalt an.

| 100 Thl. enthalten $NH\Theta_3$ | Spec. Gewicht bei 0° | Spec. Gewicht bei 15° | 100 Thl. enthalten $NH\Theta_3$ | Spec. Gewicht bei 0° | Spec. Gewicht bei 15° |
|---|---|---|---|---|---|
| 99,84 | 1,559 | 1,530 | 59,59 | 1,391 | 1,372 |
| 97,89 | 1,551 | 1,523 | 56,10 | 1,371 | 1,353 |
| 95,27 | 1,542 | 1,514 | 50,99 | 1,341 | 1,323 |
| 93,01 | 1,533 | 1,506 | 47,18 | 1,315 | 1,298 |
| 89,56 | 1,521 | 1,494 | 43,53 | 1,291 | 1,274 |
| 86,17 | 1,507 | — | 37,95 | 1,253 | 1,237 |
| 80,96 | 1,488 | 1,463 | 33,86 | 1,226 | 1,211 |
| 74,01 | 1,462 | 1,438 | 28,00 | 1,187 | 1,172 |
| 71,24 | 1,450 | 1,429 | 25,71 | 1,171 | 1,157 |
| 69,20 | 1,441 | 1,419 | 17,47 | — | 1,105 |
| 65,07 | 1,420 | 1,400 | 11,41 | — | 1,067 |
| 61,21 | 1,400 | 1,381 | 7,22 | — | 1,045 |

Bei 0° findet das Maximum der Contraction für das Gemenge $NH\Theta_3 + 3H_2\Theta$ statt. (Compt. rend. 63, 314.)

---

**Ueber das Spectrum des Wasserdampfes.** Von J. Janssen. Durch Beobachtungen am Genfer See, sowie auf dem Faulhorn, hat der Verf. sich überzeugen können, dass gewisse Absorptionsstreifen des Sonnenspectrums vom Wasserdampf herrühren. Die Flamme eines grossen Haufens Tannenholz zeigt, in der Nähe betrachtet, höchstens die Natriumlinie. In einer Entfernung von 21 Kilometern treten aber die Absorptionsstreifen des Sonnenspectrums auf. Um den Einfluss des Wasserdampfes direct zu zeigen, wurde endlich ein in Sägespäne gehülltes Eisenrohr von 37 Meter Länge

mit Wasserdampf gefüllt. Die Beleuchtung geschah durch 16 Gasbrenner. Bei einem Versuche zeigte das völlig luftfreie und mit Wasserdampf von 7 Atmosphären Druck gefüllte Rohr 5 dunkle Streifen, von denen zwei sehr deutlich zwischen den Fraunhofer'schen Linien *D* und *A* befindlich, an das Spectrum der Sonne beim Sonnenuntergang erinnern. Vergleichende Versuche des Wasserdampf- und Sonnenspectrums ergaben, dass die Linie *A*, *B* zum grösseren Theile, *C* und zwei Linien zwischen *C* und *D* im Sonnenspectrum dem Wasserdampf angehören. Das Dampfspectrum war im Roth und Gelb sehr glänzend, aber im brechbarsten Theil sehr dunkel. Es würde daraus folgen, dass der Wasserdampf im durchfallenden Licht orangegelb gefärbt ist und zwar um so röther, je dichter der Dampf ist. Vielleicht steht hiermit die rothe Farbe bei Sonnenauf- und untergang in Verbindung. — Nach den jetzigen Erfahrungen fehlt der Wasserdampf in der Sonnenatmosphäre. (Compt. rend. 63, 289.)

---

**Zur Frage über das Ozon im Blute.** Von W. Pokrowsky. Lässt man Platinmohr zu einem Gemenge von CO und Luft oder O treten, so bildet sich Kohlensäure. Man hat die ozonisirenden Eigenschaften des Blutes auf eine ähnliche Ursache zurückzuführen gesucht, indessen vermögen weder Blut, noch Hämoglobinkrystalle eine ähnliche Oxydation des Kohlenoxyds zu bewirken. Auch poröse Substanzen, wie Kohle, Eisenfeile und sogenannte Ozonträger, z. B. Eisenvitriol u. A., sind unwirksam. — Die Nachweisung des Ozons im Blute geschah bisher durch Guajactinctur, es ist indessen bekannt, dass die Reaction in diesem Fall sehr häufig ausbleibt. Andrerseits wird die Guajactinctur durch viele Substanzen gebläut, wie Kartoffelknollen, Rüben u. s. w., ohne dass hierbei eine Oxydation im Spiele wäre. — Endlich hat der Verf. die Blutgase ausgepumpt, darin aber kein Ozon nachweisen können. Der Verf. schliesst daher aus seinen Versuchen, dass im Blute kein Ozon enthalten ist. (Virchow's Arch. 36, 482.)

---

**Vorkommen der Glycolsäure im Pflanzenreiche.** Von E. Erlenmeyer. Der Verf. hat die früheren Versuche (Zeitschr. Ch. Pharm. 1864, 212) mit grösseren Mengen Trauben wiederholt. 100 Pfund Trauben wurden in verschiedenen Stadien verarbeitet. Nur in einzelnen Portionen Trauben konnte Glycolsäure sicher nachgewiesen werden, besonders in späteren Entwicklungsstadien fehlte sie. In unreifen Trauben ist Glycolsäure sicher enthalten. Offenbar wird die Glycolsäure, kaum gebildet, weiter verwandelt. — Das in den früheren Versuchen den glycolsauren Kalk verunreinigende Salz war *äpfelsaurer Kalk*, der in nicht unbedeutender Menge in den Trauben vorkommt. Unter gewissen Bedingungen wird die Glycolsäure in eine Säure $\Theta_4H_6\Theta_5$ übergeführt, aus der durch weiteren Wasserverlust *Glycolid* entsteht. Der Verf. glaubt daher, dass diesem Körper die verdoppelte Formel $\Theta_4H_4\Theta_4$ zukommt. Die Säure $\Theta_4H_6\Theta_5$ muss ihrer Entstehungsweise und Verhalten nach die Eigenschaften eines Aethers, Alkohols und einer Säure besitzen. Aehnlich verhält es sich mit der *Dilactylsäure* $\Theta_6H_{10}\Theta_5$ und dem *Lactid* $\Theta_6H_8\Theta_4$. (Heidelb. Jahrb. 1866, 257.)

---

**Ueber einen Aether der Wolframsäure.** Von R. L. Maly. Es gelingt, diesen Aether darzustellen durch Einwirkung von Alkohol auf das schöne zinnoberrothe Oxychlorid $WoCl_2O(Wo_2Cl_4\Theta)$. Bringt man dieses in starken Alkohol und schüttelt, so löst es sich zuerst vollständig auf und nachher entsteht eine Trübung, die in einen weissen flockigen Niederschlag übergeht. Dieser Niederschlag, vollständig mit Alkohol gewaschen und an der Luft und über Schwefelsäure getrocknet, bildete eine spröde, glasglänzende Masse. Diese ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich. Beim Erhitzten verbrennt die Verbindung mit russender Flamme und hinterlässt citronengelbe Wolframsäure, ihre Zusammensetzung war die eines Metawolframsäure-Aethers: $Wo_2\Theta_5.H.C_2H_5\Theta + H_2\Theta$ (Wo = 153,28, Persoz, Ann.

chim. phys. [4] 1, 93). Durch verdünnte heisse Kalilauge wird dieser Aether leicht zersetzt und aus dem entstandenen Kalisalz kann Wolframsäure gefällt werden. (Akad. z. Wien. 53, 363 [1866].)

**Ueber Kupferwismutglanz** Von A. Weisbach. Der Verf. hat ein besonders schönes Stück dieses Minerals aus der Grube Tannebaum-Stolln bei Schwarzenberg krystallographisch untersucht und sein spec. Gew. mit Berücksichtigung des eingesprengten Quarzes zu 5,18 gefunden. Das spec. Gew. des Wismutglanzes aus Altenberg war dagegen 6,636.
(Pogg. Ann. 128, 435.)

**Ueber die für Chinabasen in Frage gestellte Anwendbarkeit der Stickstoffbestimmung nach Varrentrapp und Will.** Von Ed. Meusel. Vor Kurzem (diese Zeitschr. N. F. 2, 437) hat van der Burg aus seinen Analysen den Schluss gezogen, dass die Methode zur Stickstoffbestimmung von Varrentrapp und Will bei den Chinabasen und den meisten andern Alkaloïden nicht angewandt werden könne. Der Verf. hat einen Theil der van der Burg gemachten Bestimmungen unter Anwendung eines von Babo'schen Gasverbrennungsofens mit Bunsen'schen Brennern wiederholt und beim Chinin, Chinidin, Cinchonidin und Cinchonin Resultate erhalten, welche sowohl gut unter einander als auch mit den Formeln übereinstimmen. (Zeitschr. anal. Chem. 5, 197.)

**Ueber den Kobalt- und Nickelgehalt des Eisens.** Von H. Weiske. Der Verf. fand bei zahlreichen Analysen die Angabe von Erdmann bestätigt, dass Kobalt und Nickel allgemein vorkommende Bestandtheile der Eisenerze und der käuflichen Eisensorten seien. Die Menge von Kobalt und Nickel in den untersuchten Eisensorten zeigte sich indess sehr verschieden. In den sächsischen Eisensorten, zumal in dem Eisen der Königin-Marienhütte war der Gehalt am grössten, während der englische Claviersaitendraht am wenigsten kobalt- und nickelhaltig war. Im Durchschnitt enthielten die vom Verf. geprüften Eisensorten etwa 7 Grm. Kobalt und Nickel im Centner = 50 Kilogrm. (J. pr. Chem. 98, 479.)

**Ueber den Phosphorsäuregehalt einiger Brotsorten.** Von Prof. Dr. Aug Vogel. Der Verf. hat verschiedene Brotsorten in frischem Zustande untersucht und folgende Resultate erhalten:

| | Wasser-gehalt | Aschen-gehalt | Phosphor-säuregehalt der Asche | Phosphor-säuregeh. in 1 Pfd. b. 100° getr. Brot | Phosphor-säuregeh. in 1 Pfd. frischem Brot |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. Commisbrot . . . . | 26,2 | 1,80 | 30,1 | 3,69 | 2,92 |
| 2. Hausbrot . . . . . | 35,1 | 2,16 | 31,5 | 3,4 | 2,52 |
| 3. Gemischtes Brot (Laibel) | 26,3 | 3,71 | 26,5 | 4,9 | 3,87 |
| 4. Weissbrot (Semmel) . | 23,9 | 2.02 | 32,53 | 3,29 | 2,66 |

(N. Repert. f. Pharm. 15, 385.)

**Ueber einige neu entdeckte Eigenschaften der Kieselsäure.** Von G. C. Wittstein. Der Verf. hat gefunden, dass nicht allein, wie man bisher annahm, die frisch ausgeschiedene gallertartige Kieselsäure, sondern auch die wasserfreie geglühte und selbst die natürlich vorkommende krystallisirte, in Ammoniak in merklicher Menge löslich ist.
(Wittstein's Vierteljahresschr. 15, 534.)

# Zur Kenntniss der Berthollet'schen Verwandtschaftslehre.[1])

Von A. Bettendorff.

(Mit 1 Tafel.)

Die ersten bestimmten Ansichten über Affinität sind bekanntlich von Bergmann ausgesprochen worden. Er theilte den Säuren und Basen constante Verwandtschaften zu und stellte den Satz auf, dass man aus den Affinitätsgrössen derselben immer die eintretende Reaction vorher bestimmen könne. Lange nach dieser Arbeit erschien Berthollet's Statique chimique, welche den Ansichten Bergmann's ganz entgegengesetzte vorhielt. Nach Berthollet kann die Verwandtschaft der Körper eine wechselnde sein, es kann die schwächere Affinität ersetzt werden durch die Masse. Er zieht ausserdem noch die Cohäsion und Elasticität der sich bildenden Körper in Betracht, ohne welche vollständige Zersetzung nach einfacher und doppelter Wahlverwandtschaft, um uns dieser Ausdrücke zu bedienen, nicht möglich sein sollen. Er kommt folgerichtig zu dem Schlusse, dass in einer Flüssigkeit, worin zwei verschiedene Säuren und zwei verschiedene Basen in Lösung sind, vier Salze vorhanden sein müssen. Die Lehre Berthollet's ist von Anfang an vielfach bekämpft und vertheidigt worden, bis endlich in der neuesten Zeit drei Versuche die Richtigkeit derselben beweisen sollten. Ich meine den Diffusionsversuch von Graham, den Versuch von Gerland und die Arbeit von C. v. Than. Auf diese drei Arbeiten muss ich, trotzdem sie sich eines allgemeinen Bekanntseins erfreuen, näher eingehen.

Graham wies in seiner ausgezeichneten Arbeit über die Diffusion von Salzlösungen (Ann. Ch. Pharm. 121, 24) nach, dass äquivalente Lösungen von Chlorkalium und schwefelsaurem Natron, mit äquivalenten Lösungen von schwefelsaurem Kali und Chlornatrium verglichen, das gleiche Diffusionsverhalten zeigen. In den oberen Schichten der beiden Flüssigkeiten waren gleiche Mengen Kalium und Schwefelsäure enthalten und die Gesammtmengen des Diffusats gleich. Hieraus zieht Graham zunächst den unerwarteten Schluss, dass die Diffusion der Metalle nicht beeinflusst wird durch die Säure, mit welcher sie verbunden sind, ferner findet er das Resultat ganz im Einklang mit Berthollet's Anschauungsweise, nach welcher also in den genannten Lösungen vier Salze enthalten sind. Ich kann die Nothwendigkeit dieser Folgerung nicht recht einsehen. Vergegenwärtigen wir uns zunächst, in welcher Weise die genannten Salze auf einander einwirken können.

---

1) Bezüglich der ausführlichen Darstellung der Berthollet'schen Verwandtschaftslehre verweise ich auf das vortreffliche Lehrbuch der theoretischen Chemie von H. Kopp S. 92 und Dumas' Philosophie der Chemie, übersetzt von C. Rammelsberg S. 342.

| | | 1. Fall | 2. Fall | 3. Fall |
|---|---|---|---|---|
| $2KCl$ | können geben | $2KCl$ | $KCl + NaCl$ | $2NaCl$ |
| $2NaOSO_3$ | | $2NaOSO_3$ | $NaO.SO_3 + KOSO_3$ | $2KO.SO_3$ |
| | | 3. Fall | 2. Fall | 1. Fall |
| $2NaCl$ | können geben | $2KCl$ | $KCl + NaCl$ | $2NaCl$ |
| $2KOSO_3$ | | $2NaOSO_3$ | $NaO.SO_3 + KOSO_3$ | $2KO.SO_3$ |

Wir sehen aus dieser Betrachtung, dass eine Lösung von Chlorkalium und schwefelsaurem Natron identisch sein muss mit einer Lösung von Chlornatrium und schwefelsaurem Kali, dass demzufolge das Diffusionsverhalten ein gleiches sein muss, dass wir aber daraus keine Schlüsse ziehen dürfen für eine der beiden Verwandtschaftstheorien, indem der Versuch ebensowohl für Bergmann wie für Berthollet sprechen würde.

Denselben Einwurf muss ich gegen den Gerland'schen Versuch (Pogg. Ann. 124, 179 oder diese Zeitschr. N. F. 1, 173) machen. Indem Gerland die Erniedrigung der Spannkraft des Wasserdampfes aus äquivalenten Lösungen von schwefelsaurem Natron und Chlornatrium verglich mit den Spannkräften des Wasserdampfes aus äquivalenten Lösungen von schwefelsaurem Natron und Chlorkalium, fand er für beide Versuche dieselbe Erniedrigung der Spannkraft des Wasserdampfes und glaubt auf diese Weise den Satz Bertholet's zu beweisen. Nach den obigen Betrachtungen lässt sich meiner Ansicht nach das Resultat Gerland's ebenso gut für Bergmann's Regel, also für volle Umsetzung, wie für Berthollet's Gesetz verwenden. Jedenfalls beweisen die Versuche der beiden Forscher, dass eine Umsetzung stattfindet, aber sie beweisen nicht, welcher von den drei möglichen Fällen vor sich geht. Nur wenn Berthollet's Hypothese erwiesen wäre, würden die Versuche Graham's und Gerland's bestätigend sein.

Was nun den dritten Versuch von C. v. Than (B. d. Akad. z. Wien 1865, 65 oder diese Zeitschr. N. F. 1, 411) betrifft, so muss ich denselben, trotz der vielen Sorgfalt, mit welcher er angestellt worden ist, einen sehr unsichern nennen. Wenn C. v. Than die Löslichkeit eines Gemenges zweier Salze aus der Löslichkeit jedes einzelnen berechnen will, so muss er stillschweigend annehmen, dass die Löslichkeit eines Salzes in Wasser nicht modificirt wird durch das Vorhandensein eines zweiten. Wenn aber zwei Salze in Wasser gelöst sind, so hat man, wenn keine Doppelverbindungen entstehen, mit der Lösung eines Salzes in Salzlösung zu schaffen, ein Kapitel, worüber zur Zeit so gut wie nichts bekannt ist. Wir wissen aber, dass salpetersaures Bleioxyd in salpetersaurer Kalilösung (Kopp, theor. Ch. 98) bedeutend löslicher ist wie in reinem Wasser. Wenn also, um bei diesem Beispiele stehen zu bleiben, C. v. Than die Menge Wasser für ein Gemenge von salpetersaurem Kali und salpetersaurem Bleioxyd berechnen wollte, so würde er entschieden zu viel Wasser herausrechnen.

Es ist bekannt, wie man geneigt war die Färbungen, welche beim Vermischen gewisser Salze entstehen, zu Gunsten der Berthollet'schen Hypothese zu verwenden, man hatte aber nie mit Sicherheit bewiesen, ob die Umsetzungen nur zur Hälfte stattfinden. Wenn es daher gelang aus der Intensität der Färbung den Gehalt an betreffendem Salze zu ermitteln, dann konnte man für Bergmann oder Berthollet sprechen. Einige Versuche, welche ich mit gefärbten Flüssigkeiten anstellte, liessen hoffen, aus dem Absorptionsspectrum[1]) derselben annähernd den Gehalt zu ermitteln, wie es denn schon für solche Körper, welche Absorptionslinien zeigen, gelungen ist. Eine Lösung von essigsaurem Eisenoxyd giebt keine Absorptionsstreifen, aber es wird, je nach der Concentration und Zusammensetzung desselben, mehr oder weniger Roth, Grün und das ganze Violett absorbirt. Es hält indessen schwer, zu bestimmen, bis zu welchem Theile des Spectrums Absorption stattfindet, weil man in demselben keine Anhaltspuncte hat. Wollte man mit Sonnenlicht arbeiten, so könnten die Fraunhofer'schen Linien recht gut als solche Puncte dienen, wovon ich mich überzeugt habe. Einfacher und bequemer erfüllt das Absorptionsspectrum der Untersalpetersäure diesen Zweck. Ich habe dasselbe, wie es mit meinem kleinen Bunsen'schen Spectrometer zu sehen ist, gezeichnet (s. Taf. II). Schaltet man eine Flasche mit Untersalpetersäuregas zwischen Lichtquelle und absorbirender Flüssigkeit ein, also in unserem Falle essigsaures Eisenoxyd, so kann mit der grössten Genauigkeit bestimmt werden, wie das Untersalpetersäure-Absorptionsspectrum verändert wird. Man sieht sehr deutlich, je nach der Concentration der Flüssigkeit, mehr oder weniger dunkle Linien hervortreten. Da das Absorptionsspectrum einer Substanz abhängig ist von der Dicke der Körperschicht, ferner von der Intensität und Art der Lichtquelle und in vielen Fällen auch von der Temperatur, so wurde zunächst immer bei der gleichen Temperatur von 16—17° C. gearbeitet und als Lichtquelle Stearinkerzen aus dem gleichen Pfunde genommen. Um mit gleich dicken Schichten arbeiten zu können, wurde ein ähnlicher Apparat gefertigt, wie ihn Bunsen zur Untersuchung des Absorptionsspectrums von Didym (Pogg. Ann. 128, 105 oder diese Zeitschr. N. F. 2, 419) gebrauchte, mit dem Unterschied, dass statt der eingeschliffenen Glasstöpsel Spiegelplatten mit Canadabalsam aufgekittet waren und seitlich ein Röhrchen zum Einfüllen der Flüssigkeit angeschmolzen war, dieses Röhrchen hatte eine Marke. Die Länge des Rohres betrug 0,11 M., die innere Weite 0,017 M., der Inhalt 26 Cc. Das Untersalpetersäuregas befand sich in einer ähnlichen Röhre von 0,017 M. Weite und 0,073 M. Länge, welche mit Spiegelplatten verschlossen war. Die Platten waren hier mit Paraffin aufgekittet und die Kittung nachher

1) Ich will hier bemerken, dass J. H. Gladstone das Prisma schon gebraucht hat, um Aufschluss über die gegenseitige Zersetzung in gefärbten Salzlösungen zu erhalten. Quarterl. Journ. of the chem. Soc. 9, 144. J. Ausz Erdmann, Journ. pr. Chem. 69, 257. (Vergl. diese Zeitschr. N. F. 1, 185 und 2, 13, ferner 1, 448. — H.)

mit Firniss überzogen. An dem Spaltrohre des Spectrometers war ein langes Tischchen angebracht zur Aufnahme der beiden beschriebenen Röhren.

Zunächst arbeitete ich mit neutralem essigsauren Eisenoxyd. Zur Darstellung wurde reines frisch gefälltes Eisenoxydhydrat mit Eisessig zusammengebracht, nach drei Tagen die dunkelbraunrothe Lösung abfiltrirt und analysirt. Die Analyse geschah mit kohlensaurem Baryt in der Wärme, Abfiltriren des essigsauren Baryts, welcher als schwefelsaures Salz bestimmt wurde. Eisenoxydhydrat und überschüssiger kohlensaurer Baryt in Salzsäure gelöst und mit essigsaurem Natron das Eisen gefällt. 10 Cc. essigsaures Eisenoxyd gaben

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 0,8186 | $BaO.SO_3$ | entsprechend | 0,3583 | $C_4H_3O_3$ |
| 0,2128 | $Fe_2O_3$ | welche verlangen | 0,4069 | — |

Die Lösung war also schwach basisch. Es wurde nun die Menge Essigsäure berechnet, welche zuzusetzen war und auf diese Weise die neutrale Verbindung $Fe_2O_3 3C_4H_3O_3$ erhalten, aus welcher durch Verdünnen mit Wasser folgende Lösungen dargestellt wurden.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Nr. 1 | enthielt | in 26 Cc. | 0,0356 | $Fe_2O_3 3C_4H_3O_3$ |
| Nr. 2 | „ | „ | 0,0178 | „ |
| Nr. 3 | „ | „ | 0,0089 | „ |
| Nr. 4 | „ | „ | 0,0044 | „ |

Diese Flüssigkeiten, nach einander in das beschriebene Glasrohr gebracht, gaben die auf Taf. II verzeichneten Spectra und zwar die Lösung Nr. 1 das Spectrum I, die Lösung Nr. 2 das Spectrum II u. s. w.

Der Unterschied zwischen Spectrum I und II ist ein sehr auffallender, die Lösung Nr. 2, also Spectrum II, zeigt deutlich die beiden Untersalpetersäurelinien bei 45 und 47, welche die doppelt so starke Lösung Nr. 1 nicht wahrnehmen lässt. Ebenso bedeutend ist der Unterschied zwischen Lösung Nr. 2 und Nr. 3, ferner zwischen Nr. 3 und Nr. 4.

Eine Lösung von essigsaurem Eisenoxyd sollte nun nach Berthollet mit Chlorkalium vier Salze bilden

$$2(Fe_2O_3 3C_4H_3O_3) + 6KCl = Fe_2O_3 3C_4H_3O_3 + Fe_2Cl_3 + 3KOC_4H_3O_3 + 3KCl$$

es müsste daher die Hälfte essigsaures Eisenoxyd verschwinden und durch Eisenchlorid ersetzt werden. Das Eisenchlorid aber wirkt in starker Verdünnung[1]) weder für sich noch in Verbindung mit essigsaurem Eisenoxyd verändernd auf das Absorptionsspectrum des letz-

1) Ich habe mich durch den Versuch überzeugt, dass 26 Cc., welche enthalten 0,0496 neutrales Eisenchlorid, das Absorptionsspectrum der Untersalpetersäure nicht verändern. Ebensowenig wurde das Spectrum I verändert durch Zusatz von 0,0248 $Fe_2Cl_3$. Dieselbe Menge $Fe_2Cl_3$ zu der essigsauren Eisenlösung gesetzt, welche Spectrum II giebt, lässt auch diese völlig unverändert.

teren und der Untersalpetersäure ein, dasselbe ist vom essigsauren Kali der Fall. Bringen wir daher in das Glasrohr 5 Cc. einer essigsauren Eisenlösung, welche 0,0356 Grm. neutrales Salz enthalten, setzen die äquivalente Menge 0,0342 Grm. Chlorkalium zu und verdünnen bis zur Marke mit Wasser, so müssen wir, wenn Berthollet's Regel gültig ist, das Absorptionsspectrum für eine Flüssigkeit bekommen, welche nur die Hälfte von 0,0356 essigsaures Eisenoxyd enthält, wir müssten also statt Spectrum I das Spectrum II erhalten. Man kann den Versuch anstellen, so oft man will, bei Zusatz von 6, 12, 18 Aequivalenten Chlorkalium oder Chlornatrium auf zwei Aequivalente essigsaures Eisenoxyd wird das Absorptionsspectrum desselben nicht verändert, wie es nach obiger Entwicklung sein sollte, wenn Berthollet's Satz strenge richtig wäre. Dieselben Versuche mit einer Flüssigkeit, welche 0,0178 Grm. essigsaures Eisenoxyd enthielt, angestellt, gaben dasselbe Resultat, es wurde immer das Spectrum II statt Spectrum III erhalten.

Ich habe noch den umgekehrten Fall geprüft und gesehen, ob sich Eisenchlorid, mit essigsaurem Kali oder Natron versetzt, vollständig zu essigsaurem Eisenoxyd und Chlorkalium oder Chlornatrium umsetzt. Zu diesem Versuche wurde zunächst durch Ueberleiten von trocknem Chlorgase über Clavierdraht in der Wärme reines neutrales Eisenchlorid gewonnen und von diesem eine Lösung angefertigt, welche in 5 Cc. 0,0248 Grm. $Fe_2Cl_3$ enthielt. Ferner stellte ich eine Lösung von essigsaurem Kali dar, welche in 5 Cc. 0,045 Grm. Salz enthielt, 5 Cc. von jeder Flüssigkeit waren also äquivalent. In den Apparat gebracht und bis zur Marke mit Wasser verdünnt, gab die rothe Lösung das Spectrum I. Es hatte also vollständige Bildung von essigsaurem Eisenoxyd und Chlorkalium stattgefunden.

Ich glaube nun zunächst gezeigt zu haben, dass die vorhergenannten Beweise für die Berthollet'sche Lehre ebenso gut für Bergmann's Ansicht sprechen, ferner geht aus den obigen Versuchen mit aller Bestimmtheit hervor, dass das essigsaure Eisenoxyd mit Chlorkalium keine vier Salze bildet, sondern dass beide unverändert neben einander in Lösung bestehen, dass endlich Eisenchlorid und essigsaures Kali sich sofort vollständig zu Chlorkalium und essigsaurem Eisenoxyd umsetzen. Weitere Versuche mit farbigen Salzlösungen behalte ich mir vor und hoffe darüber bald berichten zu können.

Bonn, im November 1866.

---

## Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium zu Innsbruck.

### I. Ueber die Paraoxybenzoësäure. Von L. Barth.

Vor einiger Zeit habe ich beschrieben, wie das Tyrosin unter dem Einflusse des schmelzenden Kalis Paraoxybenzoësäure und Essigsäure

liefert (Ann. Ch. Pharm. 136, 110; d. Zeitschr. N. F. 1, 608). An dieses Ergebniss knüpfte ich die Erwartung, es werde, wenn man von der Paraoxybenzoësäure ausgeht, die Synthese des Tyrosins möglich sein.

Konnte man aus der durch Saytzeff entdeckten Ueberführung der Anissäure in Paraoxybenzoësäure auch bereits einen Schluss auf die Constitution der letztern Säure ziehen, so waren doch die meisten ihrer nähern Verhältnisse nach zu untersuchen und ich hatte mir vorgesetzt diese Untersuchung auszuführen, um dadurch zu dem Ziele einer künstlichen Darstellung des Tyrosins zu gelangen. Ich begann meine Versuche im November v. J.

Von andern Berufsarbeiten öfters unterbrochen, schritten sie nicht schnell vorwärts. Jedoch hatte ich bis zum Mai die Thatsachen kennen gelernt, die in einer vorläufigen Notiz der Wiener Akademie vom 7. Juni d. J. angezeigt sind[1]) (diese Zeitschr. N. F. 2, 373). Mit dieser Notiz wollte ich mir den Anspruch wahren, die Untersuchung fortzusetzen, wenn es inzwischen eingetretene hindernde Umstände gestatten würden.

Erst seit drei Wochen ist mir dies möglich geworden. Unterdessen nun sind einige Publicationen erschienen, die die Paraoxybenzoësäure gleichfalls zum Gegenstande hatten. Gräbe stellte den Paraoxybenzoësäure-Aethyläther dar und untersuchte das Verhalten der Säure zu Chlor- und Jodwasserstoff (Ann. Ch. Pharm. 139, 145 u. 146; diese Zeitschr. N. F. 2, 556).

Ladenburg und Fitz beschrieben gleichfalls die Methyl- und Aethylparaoxybenzoësäure und ihre Verbindungen, sowie die Reaction zwischen Paraoxybenzoësäure und Phosphorsuperchlorid. Endlich erwähnt Prof. Beilstein in einem Briefe an Prof. Hlasiwetz, dass er die Paranitrooxybenzoësäure in den Kreis seiner Untersuchungen über die isomeren Nitrobenzoësäuren gezogen habe.

Um nun jeder Collision meiner Untersuchungen mit denen Anderer auszuweichen, sehe ich mich veranlasst, das, was mir bisher bekannt geworden ist, kurz mitzutheilen und ich behalte mir nur vor, in der Richtung weiter zu arbeiten, die am Schlusse dieser Zeilen angeführt ist.

*Basisch paraoxybenzoësaure Salze.* Ladenberg erwähnt (diese Zeitschr. N. F. 2, 325) eines basischen Kaliumsalzes, welches er mit überschüssiger concentrirter Kalilauge aus der Paraoxybenzoësäure erhalten hat. Er bemerkt übrigens, es sei schwierig, dasselbe in reinem Zustande zu erhalten und hat seine Existenz nur durch die Reaction zwischen diesem Salze und Jodmethyl erschlossen, wobei sich Methylparaoxybenzoësäure-Methyläther bildet. Viel leichter erhält man im Zustande der Reinheit das basische *Baryumsalz*, wenn man das Verfahren befolgt, welches Piria zur Darstellung der basischen Salze

1) „Dr. B. studirte einige Derivate der Paraoxybenzoësäure, die aus der Behandlung derselben mit Jodäthyl, durch Aetherificiren, durch Nitriren, Amidiren und Bromiren hervorgehen und fand endlich, dass man die Paraoxybenzoësäure in Protocatechusäure künstlich überführen kann.“

der Salicylsäure mitgetheilt hat. Man stellt zuerst durch Absättigen mit kohlensaurem Baryum eine Lösung des sauern Salzes dar und setzt zu dieser eine„heisse Lösung von Aetzbaryt. Es fällt das basische Salz $C_7H_4BaO_3$ sofort als sandiges in kaltem Wasser fast unlösliches Krystallpulver heraus.

Das in derselben Weise mittelst einer Lösung von Aetzkalk in Zuckerwasser dargestellte *Calciumsalz* hat ähnliche Eigenschaften wie das Baruymsalz, allein die Analyse zeigte, dass es nicht frei war von Beimischung des sauern Salzes.

*Nitroparaoxybenzoësäuren* entstehen schnell durch Auflösen der Paraoxybenzoësäure in warmer Salpetersäure von verschiedener Concentration. Mit einer Säure von 1,40 spec. Gew. wurden schnell krystallisirende, kleine, gelbliche Nadeln erhalten, die aus Wasser, worin sie sich mit goldgelber Farbe lösen, umkrystallisirt, sternförmig verwachsen wieder anschossen. An Luft und Licht liegend färbt sich die ursprünglich ganz schwach gelbe Verbindung citronengelb. Sie ist im Wesentlichen die Dinitrosäure. Die Zahlen wiesen eine Beimischung der einfach nitrirten Verbindung aus.

Diese letztere ist leichter rein zu erhalten, wenn man die vorhin erwähnte Salpetersäure, mit dem sechsfachen Volumen Wasser verdünnt, anwendet. Aus der warm bereiteten gelben Lösung fallen schnell fleischrothe Kryställchen heraus, die umkrystallisirt unter dem Mikroskope sichelförmig gekrümmte Formen zeigen. Beide Nitrosäuren geben, mit Zinn und Salzsäure reducirt, schnell Krystalle von Doppelverbindungen der salzsauren Amidosäuren mit Chlorzinn.

*Paraoxybenzoësaures Aethyl* $C_7(H_5C_2H_5)O_3$ erhielt ich zuerst, als ich einen Versuch machte die Paraoxybenzoësäure durch die Einwirkung von concentrirter alkoholischer Jodlösung im zugeschmolzenen Rohre zu jodiren. Das erhaltene Jodproduct gedachte ich nach der Gleichung

$$\underbrace{C_7H_5JO_3}_{\text{Jodparaoxybenzoësäure}} + \underbrace{C_2H_7N}_{\text{Aethylamin}} = \underbrace{C_9H_{11}NO_3}_{\text{Tyrosin (?)}} + HJ$$

zu zersetzen.

Statt eines Jodproductes hatte sich paraoxybenzoësaures Aethyl gebildet, offenbar durch zuvor entstandene Jodwasserstoffsäure.

Nach dieser Beobachtung liess ich Salzsäuregas auf alkoholische Paraoxybenzoësäurelösung einwirken und fand dasselbe, was Gräbe inzwischen beschrieben hat (Ann. Ch. Pharm. 139, 146, od. diese Zeitschr. N. F. 2, 556). Ich dampfte auf dem Wasserbade ein und reinigte den Aether durch Krystallisation und Umkrystallisiren des erstarrten Destillats aus verdünntem Weingeist. Einen „schwach ätherischen Geruch", den Gräbe angiebt, hatte mein Präparat nicht. Es waren völlig farb- und geruchlose kurze säulenförmige Krystalle des rhombischen Systems, vom Schmelzpuncte 113° C.

*Nitroderivate des paraoxybenzoësauren Aethyls.* Sie entsprechen denen der freien Paraoxybenzoësäure und entstehen in derselben Weise und ebenso leicht wie diese.

Löst man den Aether in concentrirter Salpetersäure, so scheiden

sich beim Erkalten strahlig fadenförmige Krystalle der Binitroverbindung aus. Versetzt man überdies mit Wasser, so fällt ein anderer Theil als schweres, gelbes, bald warzig krystallisirendes Oel heraus. Nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erscheint die Verbindung in fast farblosen, sehr leichten Nadeln, die beim Reiben stark electrisch werden.

Zur Darstellung des *mononitroparaoxybenzoësauren Aethyls* verwendet man die verdünnte Säure von dem früher angegebenen Gehalte, reibt den Aether damit in einer Schale zusammen und erhitzt, bis das neue Product sich als Oel abscheidet. Nach dem Auskühlen krystallisirt dieses und wird aus schwachem Alkohol umkrystallisirt.

Beide Nitroverbindungen sind, wie die der freien Paraoxybenzoësäure wasserfrei. Die nitrirten Aether schmelzen schon unter 100° C. und erstarren dann wieder krystallinisch. Der einfach nitrirte Aether wurde mit Zinn und Salzsäure reducirt. Das Reductionsproduct musste die Formel des Tyrosins haben:

$$Є_7(H_4.Є_2H_5.NΘ_2)Θ_3 + 6H = Є_9H_{11}NΘ_3 + 2H_2Θ.$$

Die Einwirkung ist sehr lebhaft. Man erhält eine klare gelblich gefärbte Lösung, die bald krystallisirt.

Zur Verjagung der überschüssigen Salzsäure wurde im Wasserbade eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst, das Zinn durch Schwefelwasserstoff gefällt und filtrirt. Die Flüssigkeit passend concentrirt giebt die salzsaure Verbindung von der Formel: $Є_9H_{11}NΘ_3 + HCl$. Sie bestand aus hübschen farblosen Blättchen und zeigte als eigenthümliche Reaction noch in sehr verdünnter Lösung eine blutrothe Färbung mit Eisenchlorid. Das salzsaure Tyrosin zeigt eine solche nicht und die neue Verbindung, offenbar salzsaures amidoparaoxybenzoësaures Aethyl, ist darum nur isomer mit diesem.

Die Darstellung des freien amidoparaoxybenzoësauren Aethyls scheiterte an seiner grossen Zersetzlichkeit.

Aus den Mutterlaugen dieser salzsauren Verbindung erhält man meistens, besonders auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure, Krystalle einer zweiten Verbindung, die nichts Anderes sind, als salzsaure Amidoparaoxybenzoësäure, die auch aus der Nitroparaoxybenzoësäure, wie oben erwähnt, dargestellt worden war. Offenbar wird bei der Reaction ein Theil der Aethylverbindung zersetzt.

Aus der salzsauren Amidoparaoxybenzoësäure erhält man sehr leicht die entsprechende schwefelsaure, durch directen Zusatz von Schwefelsäure zu ihrer Lösung. Ist diese nicht zu verdünnt, so erstarrt meistens das Ganze schnell zu einem Brei feiner Nadeln. Die neue Verbindung ist ausgezeichnet durch eine prachtvoll dunkelkirschrothe Färbung, wenn sie in der Kälte mit concentrirter Salpetersäure übergossen wird.

Aus der schwefelsauren Verbindung wurde noch die freie Amidosäure dargestellt. Es wurde in Wasser gelöst, die Schwefelsäure mit Barythydrat und der überschüssige Baryt mit kohlensaurem Ammon

gefällt, filtrirt und eingedampft. Zunächst wurden noch etwas braungefärbte feine Nadeln erhalten. Die Lösung derselben, mit essigsaurem Blei versetzt, gab dunkle Flocken, die abfiltrirt wurden. Aus dem Filtrate krystallisirte ein Bleisalz der Amidosäure, aus welchem durch Zersetzen mit Schwefelwasserstoff die reine Substanz erhalten wurde. Sie erschien in hübschen Nadeln, die unter dem Mikroskope als hexagonale Scalenoëder mit häufig gekrümmten Flächen erschienen. Die sehr zur Zersetzung geneigte Substanz gab, obwohl etwas gefärbt, bei der Analyse doch die von der Formel $C_7H_5NH_2O_3 + \frac{1}{2}H_2O$ verlangten Zahlen.[1])

*Bromparaoxybenzoësaures Aethyl* $C_7(H_3Br_2C_2H_5)O_3$. Paraoxybenzoësaures Aethyl wird in Alkohol aufgelöst und mit siedendem Wasser so weit verdünnt, bis eben eine Trübung entstehen will. Sofort bringt man gesättigtes Bromwasser hinzu, bis ein kleiner Ueberschuss desselben an der gelblichen Farbe der Flüssigkeit erkennbar ist. Die bromirte Verbindung fällt in voluminösen weissen Flocken heraus, die mit Wasser abgewaschen und aus ganz verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden. Feine, kurze, glänzende Nadeln.

*Jodparaoxybenzoësäure.* Da die directe Einwirkung von Jod auf Paraoxybenzoësäure kein jodirtes Product geliefert hatte, so wurde versucht dieses letztere durch Behandlung der Paraoxybenzoësäure mit jodsaurem Kalium und Schwefelsäure darzustellen. Ein Theil der Säure wurde mit 2 Thln. jodsaurem Kalium und der entsprechenden Menge Schwefelsäure in Röhren bis auf 100° erhitzt. Bald tritt eine Reaction ein. Die Masse wird dunkel von ausgeschiedenem Jod, es entwickelt sich Gas und es bildet sich ein harzartiger Körper, der bald in Klumpen zusammenbackt. Ich fand später, dass man die Reaction ohne allen Druck in einem kleinen Kölbchen im Wasserbade zu Ende führen kann.

Am Ende der Operation, wenn die Gasentwicklung aufgehört und die Flüssigkeit eine hellbraune Farbe angenommen hat, schwimmt das ausgeschiedene harzige Product meistens an der Oberfläche. Es ist spröde, kann mit Wasser zu einem Schlamme zerrieben und mit wässriger schwefliger Säure vom überschüssigen Jod befreit werden. Es löste sich in Kalilauge und fiel auf Zusatz von Salzsäure wieder in Flocken heraus, die ausgewaschen und in Alkohol gelöst wurden. Es ist sehr schwierig deutliche Krystalle zu erhalten. Meistens resultirt eine braune, undeutlich krystallinische Masse, von deren Analyse man abstehen musste.[2])

Dass sie nichtsdestoweniger im Wesentlichen aus Jodparaoxyben-

---

1) Der Körper zersetzt sich schon etwas bei 100° und konnte daher auch nicht wasserfrei erhalten werden.

2) Ich benutzte den Körper, aber doch im Sinne einer früher angegebenen Gleichung, zu einer Zersetzung mit überschüssigem Aethylamin, welches ich in einer zugeschmolzenen Röhre bei 130—140° darauf einwirken liess. Das Resultat war ein negatives und es war nicht möglich Tyrosin nachzuweisen.

zoësäure besteht, kann man aus dem Producte schliessen, das sie bei der Oxydation mit schmelzendem Kali liefert. Mit dem 4—5fachen Gewichte Kalihydrat so lange erhitzt, bis die Masse homogen geworden ist und nicht mehr stark schäumt, dann mit Schwefelsäure abgesättigt und mit Aether ausgezogen, erhält man nach dem Abdestilliren des Aethers braun gefärbte Krystalle, die, von den Mutterlaugen getrennt, in Wasser aufgelöst und durch Bleizucker in ein Bleisalz verwandelt wurden. Dieses, mit Schwefelwassertoff versetzt, lieferte Krystalle, die leicht als *Protocatechusäure* zu erkennen waren. Ihre Zusammensetzung wurde durch die Analyse controlirt:

$$\text{Ꞓ}_7H_5J\Theta_3 + KH\Theta = \text{Ꞓ}_7H_6\Theta_4 + KJ.$$

Zu erwähnen ist noch, dass sich neben der Protocatechusäure ein wegen seiner verhältnissmässig kleinen Menge nicht näher untersuchbarer amorpher, gelatinöser Körper bildet, der mit Eisenchlorid eine violette, dann grün werdende Färbung giebt. Vielleicht verdankt er seine Entstehung einer Beimischung von Bijodparaoxybenzoësäure und ist eine der Gallussäure ähnliche Verbindung.

*Paraoxybenzoësäure und Phosphorsuperchlorid.* Die Erscheinungen, welche ich bei der Einwirkung dieser beiden Substanzen (1 Mol. Säure auf 2 Mol. $PCl_5$) auf einander beobachtet habe, entsprechen der Beschreibung derselben Reaction von Ladenburg und Fitz. Das Hauptproduct war ein farbloses Oel, von welchem L. und F. angeben, dass es mit Wasser in Salzsäure und Monochlordracylsäure zerfalle. Ich meinestheils fand, dass, wenn man dieses Oel auf einer Schale unter einer Glocke durch Wasserdampf bei gewöhnlicher Temperatur sich zersetzen lässt, es eine weisse krümliche Krystallmasse giebt, die, mit Wasser ausgewaschen, an dieses eine phosphorhaltige Säure abgiebt, welche mit Aether ausgeschüttelt werden kann und in der Paraoxybenzoësäure präformirt enthalten zu sein scheint. Fällt man ihre wässrige Lösung durch Ammoniak und schwefelsaures Magnesium, filtrirt, versetzt das Filtrat mit Schwefelsäure und schüttelt mit Aether, so nimmt der Aether eine nicht unbeträchtliche Menge von Paraoxybenzoësäure auf, von deren Reinheit ich mich durch die Analyse überzeugt habe.

Die ursprüngliche mit Aether ausgezogene Säure giebt, mit kohlensaurem Baryt abgesättigt, ein krystallisirtes, in Wasser lösliches Baryumsalz, phosphorhaltig wie die freie Säure. Die Analysen von zwei Bereitungen gaben aber keine übereinstimmenden Zahlen. Wahrscheinlich lag hier ein Gemisch dieser phosphorhaltigen Säure mit Paraoxybenzoësäure vor.

Aus Mangel an dem etwas kostspieligen Materiale war ich verhindert die Reaction in grösserem Maassstabe auszuführen. Zu meinem Versuche waren 10 Grm. verwendet worden. Den von Wasser nicht gelösten Körper erkannte auch ich als Monochlordracylsäure.

In diesen Tagen habe ich gefunden, dass viel schneller und fast ohne Nebenproduct *die Anissäure durch schmelzendes Kali in Para-*

*oxybenzoësäure übergeführt werden kann.* Es genügt, 1 Thl. der Säure mit 3—4 Thln. Aetzkali in wenig Wasser zu lösen, einzudampfen und bis zum Aufhören des Schäumens zu erhitzen, dann wieder zu lösen, mit Schwefelsäure anzusäuern und mit Aether auszuschütteln.

Da ich auf demselben Wege die Paraoxybenzoësäure aus dem Tyrosin erhalten habe, so liegt die Vermuthung nahe, das Tyrosin könne ebenso gut ein Derivat der Anissäure, als der Paraoxybenzoësäure sein, und ich behalte mir die Ausführung der Versuche vor, die darüber entscheiden könnten.

Die Richtigkeit des bereits ermittelten Verhältnisses der Anissäure zur Paraoxybenzoësäure erhellt auch noch aus einer andern von mir angestellten Reaction. *Schmilzt man nämlich Monobromanissäure mit Kali* (1 Thl. Säure auf 5 Thl. Kalihydrat), *so erhält man in derselben Weise, wie aus Jodparaoxybenzoësäure, mit Leichtigkeit Protocatechusäure.* Folgerichtig müsste aus einer zweifach bromirten Anissäure oder Paraoxybenzoësäure auf diesem Wege eine der Gallussäure isomere Verbindung entstehen, sowie die gewöhnliche Gallussäure sich aus Bijodsalicylsäure bildet. Eine Bibromanissäure ist nicht bekannt, ebenso wenig eine Bibromparaoxybenzoësäure. Allein, wie früher gezeigt wurde, lassen sich in das paraoxybenzoësaure Aethyl 2 Atome Brom einführen und dieses Bromproduct konnte möglicherweise die vermuthete Verbindung geben.

Der Versuch zeigte jedoch, dass auch aus diesem nur Protocatechusäure erhalten wird, wahrscheinlich, weil der Vorgang nach dem Schema verläuft:

$$C_7\left[\begin{matrix}Br_2\\H_3\\C_2H_5\end{matrix}\right]O_3 + 3H_2O = C_7H_6O_4 + C_2H_4O_2 + 2HBr + 2H.$$

Noch bliebe der Versuch übrig, diese Zersetzungen mit den Brom- oder Jodabkömmlingen der dritten, hier in Betracht kommenden Isomeren, der Oxybenzoësäure zu wiederholen. Ich werde in Kürze über das Resultat desselben berichten.

Innsbruck, am 8. November 1866.

**II. Ueber die Phenylphosphorsäuren.** Von O. Rembold. Die Bildung dieser Verbindungen ist zuerst von Hlasiwetz und Grabowski beobachtet worden (Ann. Ch. Pharm. 139, 94; d. Zeitschr. N. F. 2, 390).

Einige Versuche, die ich unternommen habe, sie näher kennen zu lernen, seien im Nachstehenden beschrieben.

Vermischt man reinen verflüssigten Phenylalkohol mit wasserfreier Phosphorsäure in einem weitmündigen verschliessbaren Glasgefäss, so lösen sich die ersten Partien der Säure unter mässiger Erwärmung ziemlich rasch auf; die folgenden machen die Flüssigkeit dicklicher und die Auflösung wird langsamer. Trägt man allmälig so viel Phosphorsäure ein, dass das Ganze zu einem dickflüssigen Syrup wird, in

dem noch etwas freie Phosphorsäure suspendirt ist, und lässt es hierauf bei etwa 40° C. 24 Stunden lang stehen, so klärt es sich wieder und ist nun so weit vorbereitet, um mit Wasser verdünnt werden zu können. Eine Trübung der Lösung kann durch Filtriren durch nasses Papier gehoben werden. In ihr hat man ein Gemisch von Mono- und Diphenylphosphorsäure. Mit kohlensauren Basen oder Metalloxydhydraten abgesättigt, erhält man krystallisirbare Lösungen phenylphosphorsaurer Salze, die aber meistens Gemische der Salze beider Säuren sind, und darum wechselnde Zahlen bei der Analyse geben.

Eine Ausnahme hiervon macht das *Kupfersalz* der Monophenylphosphorsäure, welches bei drei Darstellungen von gleicher Zusammensetzung gefunden wurde. Aus seiner lichtblauen, durch Absättigen mit Kupferoxydhydrat erhaltenen Lösung schiesst es bei passender Concentration in schönen glänzenden Blättchen an, die im trocknen Zustande grünlich blau und talkartig fettig anzufühlen sind. Es ist sehr schwer löslich in Wasser und gab, bei 100° getrocknet, Zahlen, die der Formel $P\Theta_4.\mathrm{C}_6H_5.HCu$ entsprechen.[1])

Aus dem Kupfersalze wurde durch Zersetzen desselben mit Schwefelwasserstoff die freie *Monophenylphosphorsäure* erhalten.

Man hat nicht nöthig, das schwerlösliche Salz ganz in Lösung zu bringen (wozu sehr grosse Wassermengen nöthig wären) um es durch das Gas zu zersetzen, sondern es genügt, es in Wasser zu suspendiren, zu erhitzen und das Gas einzuleiten. Die nach und nach frei werdende Säure löst das übrige Salz auf.

Die vom Schwefelkupfer abfiltrirte, bis zum Syrup eingedampfte Flüssigkeit erstarrt bald zu farblosen Krystallen, die durch Abpressen von der Mutterlauge befreit werden. Sie sind geruchlos, sehr löslich, von stark saurem Geschmacke und schmelzen im Wasserbade.

Die Analyse ergab 40,6 Proc. Phosphorsäure. Die Formel $P\Theta_4.\mathrm{C}_6H_5.H_2$ verlangt 40,8. Mittelst dieser Säure wurden einige andere Salze durch Sättigung mit den kohlensauren Basen dargestellt.

Das *Natriumsalz* ist krystallinisch, aber sehr zerfliesslich. Auch das *Kaliumsalz* krystallisirt erst nach längerer Zeit, ist sehr löslich und bildet kleine schuppige Krystalle. Das *Baryumsalz* $P\Theta_4.\mathrm{C}_6H_5.HBa$ wurde in der Form warzig verwachsener, aus weichen feinen Nädelchen bestehenden Krystallen erhalten. Das *Calciumsalz* $P\Theta_4.\mathrm{C}_6H_5.HCa$ krystallisirt in dünnen weichen Nadeln, die kuglige Aggregate bilden.

1) Die Verbrennungen dieser und aller anderen beschriebenen Verbindungen wurden mit chromsaurem Blei ausgeführt. Es ist jedoch schwierig, genaue Zahlen zu erhalten, weil die schmelzende Phosphorsäure die Kohle so einhüllt, dass sie selbst der längsten Sauerstoffeinwirkung widersteht. Zur Bestimmung der Phosphorsäure wurden die Verbindungen mit Salpetersäure in Röhren eingeschlossen und in der Hitze zersetzt. In gewöhnlicher Weise wurde dann die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniaktalkerde gefällt, nachdem die Base durch ein passendes Reagens entfernt war. Die analysirten Salze enthalten auch Krystallwasser. Man darf sie nicht zu lange bei 100° trocknen, da sie hierbei, wie man durch den Geruch wahrnimmt, allmälig zersetzt werden.

Für die Trennung der *Diphenylphosphorsäure* aus dem ursprünglichen rohen Säuregemisch lässt sich kein so sicheres Verfahren angeben. Inzwischen existirt sie und ich habe einmal beim Absättigen dieses Gemisches mit kohlensaurem Baryt, so dass in der Hitze bis zum Aufhören des Brausens versetzt und dann mit einem kleinen Barytüberschuss aufgekocht wurde, durch gelindes Eindampfen des Filtrats warzig gruppirte nadelförmige Krystalle erhalten, die nach dem Umkrystallisiren bei der Analyse Zahlen gaben, wie sie die Formel des *diphenylphosphorsauren Baryums* $P\Theta_4(\Theta_6H_5)_2Ba$ verlangt.

Bei anderen Versuchen dieser Art bekam ich Salze, im Aeussern von dem vorigen wenig verschieden, dem Verhalten ihrer Bestandtheile nach Gemische von mono- und diphenylphosphorsaurem Baryum.

Als *diphenylphosphorsaures Silber* erwiesen sich die Krystalle, die ebenso zufällig einmal durch Absättigen roher Säure mit Silberoxyd erhalten wurden. Die dadurch zunächst entstandene Flüssigkeit bräunte sich beim Stehen und schied etwas reducirtes Silber aus. Davon abfiltrirt und vor Licht geschützt, unter der Luftpumpe verdunstet entstanden körnige Krystalldrusen des Silbersalzes, welches enthält: $P\Theta_4.(\Theta_6H_5)_2Ag$.

Man kannte bisher nur das sogenannte phosphorsaure Phenyloxyd von Scrugham (Ann. Ch. Pharm. 92, 316). Nach den im Vorstehenden beschriebenen Verbindungen hat man die Reihe:

| | |
|---|---|
| $P\Theta_4.\Theta_6H_5.H_2$ | Monophenylphosphorsäure, |
| $P\Theta_4.(\Theta_6H_5)_2.H$ | Diphenylphosphorsäure, |
| $P\Theta_4.(\Theta_6H_5)_3$ | Triphenylphosphorsäure (phosphors. Phenyloxyd). |

---

## Ueber einige Chlorsubstitutionsproducte des Toluols.

Von E. Neuhof.

Von den drei Verbindungen der Formel $\Theta_7H_6Cl_2$

| | | |
|---|---|---|
| $\Theta_6H_3Cl_2(\Theta H_3)$ | $\Theta_6H_4Cl(\Theta H_2Cl)$ und | $\Theta_6H_5(\Theta HCl_2)$ |
| Dichlortoluol | Chlorbenzylchlorid | Chlorbenzol |

haben Beilstein und Geitner die beiden ersten (diese Zeitschrift N. F. 2, 307) bereits beschrieben, aber noch einige Puncte über das Chlorbenzylchlorid unentschieden gelassen. Das Chlorbenzol ist auf diesem Wege überhaupt noch nicht dargestellt. Auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Beilstein unternahm ich, um die hier noch vorhandenen Lücken auszufüllen, die Darstellung obengenannter drei isomeren Verbindungen.

Um das Dichlortoluol $\Theta_6H_3Cl_2(\Theta H_3)$ zu erhalten, wurde Chlor in mit Jod versetztes Toluol eingeleitet, hierbei entstand das bei 156—158° siedende Monochlortoluol und eine bei 197—199° siedende

Flüssigkeit, das Dichlortoluol, welches bei der Oxydation, wie bereits bekannt, Dichlordracylsäure lieferte.

Das Chlorbenzylchlorid $\text{€}_6H_4Cl(\text{€}H_2Cl)$ lässt sich auf zwei verschiedene Arten darstellen, entweder man behandelt Monochlortoluol in der Siedehitze, oder mit Jod versetztes Chlorbenzyl in der Kälte mit Chlor. Auf die erste Art erhielt ich eine bei 212—214⁰ constant siedende Flüssigkeit, welche bei der Oxydation Chlordracylsäure gab. Auf die letzte Art ein bei derselben Temperatur siedendes Product, welches bei der Oxydation ebenfalls Chlordracylsäure lieferte. Es lässt sich also auf diesem Wege nicht in einem Falle Chlorbenzoësäure, im andern Falle Chlordracylsäure erhalten, wie man wohl vermuthen konnte.

Die bei der Oxydation des Chlorbenzylchlorids erhaltene Chlordracylsäure zeigte nach dem Ausfällen sogleich den richtigen Schmelzpunct 237$^0$, weshalb mit Bestimmtheit anzunehmen ist, dass diese Verbindung auf obengenannte verschiedene Arten dargestellt, auf diese Weise vollkommen rein, ohne Beimengung anderer Chlorsubstitutionsproducte erhalten werden kann, obgleich die Analyse stets den Chlorgehalt etwas zu hoch gab. Letzteres hat seinen Grund darin, dass sich das Chlorbenzylchlorid beim Destilliren stets etwas zersetzt und sich daher Salzsäure in der Flüssigkeit gelöst befindet, welche natürlich den Chlorgehalt erhöhen muss. Ich empfehle die erste Darstellungsweise des Chlorbenzylchlorids als die bessere, weil sich das Jod aus Chlortoluol viel leichter entfernen lässt, als aus der aus Chlorbenzyl erhaltenen Flüssigkeit.

Die dritte Verbindung endlich, das Chlorbenzol $\text{€}_6H_5(\text{€}HCl_2)$, erhielt ich durch Einleiten von Chlor in siedendes Chlorbenzyl. Dasselbe siedet zwischen 205 und 210$^0$ und giebt, so weit ich nach einer vorläufigen Prüfung schliessen kann, bei der Oxydation Benzoësäure und mit Silberoxyd erhitzt Bittermandelöl. Es ist daher das auf diese Weise dargestellte Chlorbenzol vollkommen identisch mit dem aus Bittermandelöl durch Phosphorchlorid erhaltenen Bittermandelölchlorid.

Alkoholische KHS-Lösung wirkt auf $\text{€}_6H_4Cl(\text{€}H_2Cl)$ ein; ich erhielt, nachdem längere Zeit in einem offenen, mit Kühlrohr versehenen Kolben gekocht wurde unter Abscheidung von KCl, ein Mercaptan von folgender Zusammensetzung:

$$\text{€}_6H_4Cl(\text{€}H_2Cl) + KHS = KCl + \text{€}_6H_4Cl(\text{€}H_2HS).$$

Dasselbe fiel beim Zusatz von Wasser als weisses Oel aus, welches nach einiger Zeit krystallinisch erstarrte. Aus Alkohol krystallisirt es schön weiss.

Chlorbenzylchlorid, auf dieselbe Weise mit alkoholischer KCy-Lösung behandelt, gab beim Zusatz von Wasser ein bräunliches Krystallpulver, in kaltem Wasser und kaltem Alkohol schwer löslich. Es löst sich leicht in beiden beim Erwärmen und krystallisirt besonders schön aus Alkohol, aus welchem ich es nach mehrmaligem Umkrystallisiren rein, in schönen weissen Krystallen erhalten habe.

Durch die Analyse erwies sich dieser Körper als das Amid der Chloralphatoluylsäure:

$$C_6H_4Cl(CH_2Cl) + KCN + H_2O = KCl + C_7H_6ClCOH_2N.$$

Beim Erhitzen von Chlorbenzylchlorid mit KCy-Lösung im zugeschmolzenen Rohr entsteht nicht das Amid, sondern das Nitril der Chloralphatoluylsäure. Diese Säure lässt sich aus dem Amid, sowie aus dem Nitril einfach durch Kochen mit Kalilauge und nachherigem Ausfällen mit Salzsäure erhalten. Die Chloralphatoluylsäure schmilzt bei 60⁰, ist ziemlich löslich in Wasser und krystallisirt hieraus in feinen weissen, seideglänzenden Nadeln.

Chloralphatoluylsaurer Kalk krystallisirt aus Alkohol und Wasser, aus letzterem nur unter dem Recipienten der Luftpumpe mit $\frac{1}{2}H_2O$ Krystallwasser. Behandelt man Chlorbenzylchlorid im zugeschmolzenen Rohr bei 150⁰ mit essigsaurem Silber, so entsteht ein bei 230—240⁰ siedender angenehm riechender Essigäther von wahrscheinlich folgender Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_7H_6Cl\end{matrix}\right\}O$.

Weiteres hierüber und eine genaue Untersuchung der Dichlordracylsäure behalte ich mir für die nächste Zeit vor.

---

## Ueber toluolschweflige Säure.[1])

Von Robert Otto.

Erste Mittheilung.

Ich habe, wie bereits (diese Zeitschr. N. F. 2, 583) mitgetheilt wurde, gemeinschaftlich mit Herrn v. Gruber die toluolschweflige Säure zum Gegenstande einer eingehenden Untersuchung gemacht und theile im Folgenden einige Ergebnisse derselben mit.

*Darstellung.* Man erhält die *toluolschweflige Säure,* ebenso wie die benzolschweflige Säure, durch *Einwirkung von Natriumamalgam* auf in *wasser-* und *alkoholfreiem Aether gelöstes Sulfotoluolchlorür* und Zersetzung des dabei entstehenden Natriumsalzes mittelst Salzsäure:

$$C_7H_7ClSO_2 + 2Na = C_7H_7NaSO_2 + NaCl$$
$$C_7H_7NaSO_2 + HCl = C_7H_8SO_2 + NaCl.$$

Wenn die früher bei der Darstellung der benzolschwefligen Säure (vergl. diese Zeitschr. N. F. 2, 599) angegebenen Vorsichtsmaassregeln beobachtet werden, kann die Ausbeute an Säure fast an die theoretische herankommen, was darin seinen Grund hat, dass die toluolschweflige Säure nicht so leicht veränderlich ist, als die entsprechende Benzolverbindung.

Wie bei der Darstellung der benzolschwefligen Säure bildet sich bei der Einwirkung des Natriumamalgams auf Sulfotoluolchlorür noch

1) C = 12, O = 16, S = 32, Ca = 40, Ba = 137.

ein in Wasser unlösliches, in heissem Alkohol leicht lösliches Nebenproduct, welches die empirische Formel $C_9H_{10}SO_2$ besitzt und wahrscheinlich als ein *Sulfoäthylentoluylen* angesehen werden kann =

$$\left.\begin{matrix} C_7\overset{''}{H}_6 \\ SO_2 \\ C_2\overset{''}{H}_4 \end{matrix}\right\}.$$

Von der analog zusammengesetzten ölförmigen Benzolverbindung ist es durch sein Krystallisationsvermögen unterschieden. Es bildet bei 75—76° schmelzende schiefe rhombische Säulen. Ich hoffe demnächst Ausführlicheres über dasselbe berichten zu können.

*Eigenschaften.* Die toluolschweflige Säure oder nach C. Friedel's Vorgange (vergl. rep. de chim. pur. 4, 144) das *Sulfotoluolhydrür* bildet, aus concentrirter wässriger Lösung erhalten, schöne grosse, prachtvoll atlasglänzende, der Benzoësäure nicht unähnliche weiche, biegsame, fettig anzufühlende rhombische Tafeln, aus verdünnter Lösung krystallisirt, oft mehrere Zoll lange strahlig von einem Puncte ausgehende feine Nadeln, die in kaltem Wasser wenig, leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol löslich sind. Die wässrige Lösung röthet Anfangs Lackmuspapier, dann bleicht sie es, aber nicht so rasch, als die entsprechende Benzolverbindung. In einer zur Lösung unzureichenden Menge von Wasser erhitzt, schmilzt sie zu einem Oele. Ihr Schmelzpunct liegt bei 85°. Die wässrige Lösung zeigt, namentlich beim Erwärmen, einen eigenthümlichen, an Ozon erinnernden Geruch.

*Verhalten gegen Sauerstoff.* Beim Liegen an der Luft wird die toluolschweflige Säure bald feucht, zerfliesst nach und nach vollständig und geht durch Aufnahme von Sauerstoff in *Toluolschwefelsäure* über $C_7H_8SO_2 + O = C_7H_8SO_3$. Die Oxydation erfolgt langsamer, als bei der benzolschwefligen Säure. Auf diese Weise erhaltene, über Schwefelsäure krystallisirte Toluolschwefelsäure schmolz bei 104—105°.

*Salze. Calciumsalz* $C_{14}H_{14}CaS_2O_4 + 4H_2O$. Kleine weisse, glänzende Blättchen. *Baryumsalz* $C_{14}H_{14}BaS_2O_4$ ist wasserfrei und im trocknen Zustande äusserst electrisch; beide Salze schwimmen wie Stearinsäure u. dergl. auf Wasser, sind wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser und Alkohol löslich und halten sich an der Luft unverändert. *Silbersalz* $C_7H_7AgSO_2$, wasserfrei, bildet in vielem heissen Wasser auflösliche, kleine iriscirende Blättchen, die im Lichte violett werden. In der Lösung des Calciumsalzes werden Niederschläge hervorgebracht durch *schwefelsaures Eisenoxydul und Eisenchlorid* (braun), *Zinnchlorür, salpetersaures Quecksilberoxydul, schwefelsaures Zink, essigsaures und basisch essigsaures Blei* (weiss) u. a. m.

*Aethyläther* $C_7H_7(C_2H_5)SO_2$ entsteht leicht durch Erwärmen von toluolschwefliger Säure mit Salzsäurehaltigem Weingeist. In Wasser nicht, leicht in Weingeist und Aether lösliche dickliche Flüssigkeit von schwach fruchtartigem Geruche, schwerer als Wasser und in einer Kältemischung von salpetersaurem Ammon noch nicht fest werdend.

*Verhalten gegen Brom.* Brom wird von unter Wasser befindlicher toluolschwefliger Säure unter gelinder Erwärmung rasch aufgenommen; tröpfelt man so lange Brom hinzu, bis das Wasser gelb gefärbt erscheint, so entsteht unter gleichzeitiger Bildung von HBr ein Product, welches die Zusammensetzung $C_7H_7BrSO_2$ besitzt. Nach dieser Formel könnte es sowohl *Sulfotoluolbromür*, als auch *monobromtoluolschweflige Säure* sein.

$$\left.\begin{matrix} C_7H_7 \\ SO_2 \\ Br \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} C_7H_6Br \\ SO \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Sulfotoluolbromür — Bromtoluolschweflige Säure

Dem chemischen Verhalten nach muss man es für *Sulfotoluolbromür* ansehen, denn: 1. beim Kochen mit Kaliumhydrat entsteht *KaBr* und *sulfotoluolsaures Kalium*; 2. bei Einwirkung von absolutem Weingeist entsteht *HBr* und *Sulfotoluolsäureäthyläther,* welcher in Wasser unlöslich, löslich in Weingeist und Aether, oft in mehrere Linien dicken Säulen, die bei 32° schmelzen, krystallisirt und einen eigenthümlichen, angenehm fruchtartigen Geruch besitzt; 3. bei Einwirkung von concentrirtem wässrigen Ammon entsteht *Sulfotoluolamid* neben *Bromammonium.* Schmelzpunct 140°[1]).

Das Sulfotoluolbromür bildet oft mehrere Linien lange, solide, schiefe, rhombische Säulen, welche auf einzelnen Flächen Perlmutter- bis Glasglanz zeigen, unlöslich in Wasser, löslich in Aether und Benzol. Schmelzpunct 95—96°. Bei gelindem Erwärmen löst es sich in rauchender Schwefelsäure und Salpetersäure auf; die Lösung in Schwefelsäure bleibt bei Wasserzusatz klar, die in Salpetersäure wird dadurch weiss gefällt.

*Verhalten gegen Chlor.* Analog verhält sich die toluolschweflige Säure gegen Chlor; behandelt man die unter Wasser befindliche Säure mit demselben, indem man durch gelindes Erwärmen die Einwirkung unterstützt, so zerfliesst sie bald zu einem klaren Oele, welches beim Erkalten erstarrt und aus Aether in den schönen rhombischen Tafeln anschiesst, welche das *Sulfotoluolchlorür* auszeichnen. Auch der Schmelzpunct (68—69°) und die übrigen Eigenschaften stimmten mit dem durch Einwirkung von $PCl_5$ auf sulfotoluolsaurem Natrium erhaltenen Chlorür überein.

1) Für den Sulfotoluolsäureäthyläther und das Sulfotoluolamid fand Jaworsky (vergl. diese Zeitschr. N. F. 1, 220) dieselben Schmelzpuncte.

## Ueber das bei der langsamen Oxydation organischer Materien stattfindende Auftreten von Wasserstoffsuperoxyd und activem Sauerstoff.

Von C. F. Schönbein.

(J. pr. Chem. 98, 257.)

Der Verf. hat gefunden, dass bei der langsamen Oxydation von reinem wasserfreien Aether, Amyl-, Methyl- und Aethylalkohol durch den Sauerstoff der Luft unter Mitwirkung des Lichtes sich stets Wasserstoffsuperoxyd in nicht unbeträchtlicher Menge bildet. Je stärker die Beleuchtung ist und je mehr man schüttelt, um so rascher erfolgt die Bildung. Gleichzeitig nehmen die Flüssigkeiten eine stark saure Reaction an. Beim Terpentinöl findet die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd nur statt, wenn Wasser vorhanden ist. Die übrigen Camphene verhalten sich dem Terpentinöl ähnlich, nur ist ihre Wirkung schwächer, mit Ausnahme des Wachholderöls, welches in seiner Wirksamkeit das Terpentinöl noch übertrifft. Ausser den bekannten Reactionen für Wasserstoffsuperoxyd empfiehlt der Verf. noch zwei sehr empfindliche: 1. Man fügt zu einem Gramme der zu untersuchenden Flüssigkeit einen oder zwei Tropfen Bleiessig, dann etwas Jodkaliumkleister und darauf Essigsäure. Das Gemisch bläut sich noch stark, selbst wenn nur äusserst geringe Mengen von Wasserstoffsuperoxyd vorhanden sind. 2. Man fügt zu einem Gemisch von etwa einem Gramme der zu prüfenden Flüssigkeit und einem halben Gramm frisch bereiteter Guajaktinctur (etwa 1 Proc. Harz enthaltend) einige Tropfen durch Blutkörperchen stark gerötheten Wassers (wozu auch eine wässrige Lösung getrockneten Blutes dienen kann). Es tritt Bläuung ein, rascher oder langsamer und mehr oder weniger tief, je nach dem grössern oder kleinern Gehalt an Wasserstoffsuperoxyd in der Flüssigkeit.

Gleichzeitig mit Wasserstoffsuperoxyd entsteht bei diesen langsamen Oxydationen und besonders beim Verdunsten solcher leicht oxydirbarer organischer Materien Ozon.

---

## Ueber die Bedeutung der Kreide bei der Buttersäure und Milchsäure-Gährung und die darin enthaltenen lebenden Organismen.

Von A. Béchamp.

(Compt. rend. 63, 451.)

Ausser den mineralischen Resten vormaliger mikroskopischer Geschöpfe enthält die weisse Kreide noch heute eine ganze Generation lebender Organismen, die viel kleiner, als alle bis jetzt bekannten

sind und die als ein sehr kräftiges, ja wohl als das kräftigste Ferment wirken, indem sie fähig sind, sich von den verschiedensten organischen Substanzen zu ernähren. Folgende Versuche zeigen dies deutlich:

1. *Einwirkung der Kreide auf Stärke.* 420 Grm. Stärkekleister, welche 20 Grm. Stärke enthielten, 30 Grm. Kreide, aus der Mitte eines Blockes genommen, und 4 Tropfen Kreosot wurden innig gemischt. Gleichzeitig wurde ein ähnliches Gemisch dargestellt, bei welchem statt der Kreide frisch bereiteter und 48 Stunden der Luft ausgesetzter reiner kohlensaurer Kalk angewandt wurde. Am folgenden Tage schienen die Gemische noch in demselben Zustande zu sein. Am dritten Tage begann dasjenige, welches die Kreide enthielt, sich zu verflüssigen und war am folgenden Tage vollständig flüssig, während das Gemisch mit dem reinen kohlensauren Kalk sich nicht verändert hatte. Die Lösung des ersteren Gemisches enthielt lösliche Stärke und Spuren von Dextrin. 100 Grm. Stärke in 1500 Cc. Wasser mit 100 Grm. Kreide und 10 Tropfen Kreosot versetzt, wurden ebenfalls flüssig, es trat eine Entwicklung von Kohlensäure und Wasserstoff auf und nachdem das Gemisch vom 14. Nov. 1864 bis zum 30. März 1866 gestanden hatte, wurden daraus 4 Cc. absoluter Alkohol, 8 Grm. Buttersäure und 5 Grm. krystallisirtes essigsaures Natron erhalten. Bei einem andern Versuche bildete sich eine ansehnliche Quantität von milchsaurem Kalk.

2. *Einwirkung der Kreide auf Rohrzucker.* Am 25. April wurden 80 Grm. sehr weissen Rohrzuckers, 1400 Grm. Kreide und 1500 Cc. Kreosotwasser gemischt. Am 14. Juni enthielt das Gemisch 2,6 Cc. absoluten Alkohol, 4,5 Grm. Buttersäure, 6,8 Grm. krystallisirtes essigsaures Natron und 9 Grm. krystallisirten milchsauren Kalk. Reiner kohlensaurer Kalk ist ohne Wirkung, wenn man die Luft abhält, aber es giebt Fälle, wo das Kreosot nicht verhindert, dass diese Mischungen gähren, woraus zu folgen scheint, dass in der Luft Organismen existiren, welche auch in Kreosotwasser leben können.

Vertheilt man etwas Kreide in destillirtem Wasser, so sieht man bei starker Vergrösserung im Gesichtsfeld glänzende, oft sehr zahlreiche Puncte, welche in lebhaft zitternder Bewegung sind. Dass dieses organisirte und stickstoffhaltige Wesen sind, hat der Verf. durch die Analyse der Kreide nachgewiesen. 100 Grm. Kreide hinterliessen beim Lösen in Salzsäure 1,15 Grm. bei 100° getrockneten Rückstand, welcher 2,47 Proc. Wasser, 7,17 Proc. organische Substanz (Glühverlust) und 90,36 Grm. Mineralsubstanz enthielt. Der organischen Analyse unterworfen lieferte der Rückstand 1,053 Proc. C, 0,740 Proc. H und 0,128 Proc. N.

Der Verf. bezeichnet diese kleinen Fermente der Kreide mit dem Namen Microzyma cretae. Sie finden sich überall, sie begleiten mehrere andere Fermente, existiren in gewissen Mineralwassern und im cultivirten Erdboden, wo ihre Rolle unzweifelhaft keine unwichtige ist.

---

# Ueber die Polymeren des Acetylens.

Von M. Berthelot.

(Compt. rend. 63, 479 und 515.)

1. *Synthese des Benzols.* Das Benzol kann als Triacetylen $3(C_2H_2)$ betrachtet werden. Der Verf. hat schon früher (leçons sur les methodes générales de synthese p. 309, 1864) gefunden, dass das Chloroform durch rothglühendes Kupfer nach der Gleichung

$$2CHCl_3 + 6Cu = C_2H_2 + 6CuCl$$

zersetzt wird und dass das Bromoform bei derselben Reaction eine gewisse Menge Benzol liefert:

$$3(2CHBr_3 + 6Cu) = C_6H_6 + 3(6CuBr).$$

Das Benzol kann aber auch direct aus dem freien Acetylen in grosser Quantität erhalten werden, denn, wie der Verf. bereits früher (diese Zeitschr. N. F. 2, 337) angegeben hat, verwandelt sich das Acetylen bei einer dem Schmelzpunct des Glases naheliegenden Temperatur allmälig in Polymere. Die auf diese Weise erhaltene gelbe Flüssigkeit wurde fractionirt destillirt und eine ganze Reihe von Kohlenwasserstoffen daraus erhalten, die alle Polymere des Acetylens sind. Fast die Hälfte des ganzen Productes bestand aus Benzol. Es siedete bei 80°, wurde von concentrirter Schwefelsäure und Jod nicht, von Brom nicht sofort angegriffen, mit Chlor im Sonnenlicht bildete es rasch das Chlorür $C_6H_6Cl_6$, mit rauchender Salpetersäure wurde Nitrobenzol und aus diesem Anilin erhalten. Die Bildung von Nitrobenzol und Anilin macht es möglich, selbst bei Anwendung von 30, ja sogar von nur 10 Cc. Acetylen (0,012 Grm.) die Umwandlung des Acetylens in Benzol nachzuweisen.

Hieraus erklärt sich, dass man bei der Darstellung von Acetylen durch Erhitzen organischer Substanzen zum Rothglühen stets gleichzeitig etwas Benzol erhält, welches das Acetylen selbst in die Kupferverbindung begleitet. Um die Synthese vollständig zu machen, hat der Verf. auch aus solchem Acetylen, welches durch directe Vereinigung von Kohlenstoff und Wasserstoff bereitet war, Benzol dargestellt.

Der Verf. vergleicht die Bildung des Benzols mit der Umwandlung des Acetylens in Aethylwasserstoff

$$\text{Aethylwasserstoff} = C_2H_2(H_2)(H_2)$$
$$\text{Benzol} = C_2H_2(C_2H_2)(C_2H_2)$$

und nimmt an, dass im Benzol die freien Affinitäten des Acetylens ebenso durch $2(C_2H_2)$ wie im Aethylwasserstoff durch $2(H_2)$ gesättigt sind.

2. *Diacetylen.* Das Rohproduct, aus welchem das Benzol durch fractionirte Destillation erhalten wurde, begann schon gegen 50° zu sieden und lieferte zuerst einen flüssigen, leicht beweglichen, sehr

flüchtigen Kohlenwasserstoff von penetrantem, zwiebelartigen Geruch, der von concentrirter Schwefelsäure absorbirt und sofort zerstört wurde. Der Verf. hat diese Verbindung, die wahrscheinlich Diacetylen $C_4H_4$ ist, nicht in hinreichender Menge erhalten können, um sie näher zu untersuchen.

3. *Styrol.* Nachdem das Benzol übergegangen war, stieg das Thermometer sehr rasch auf 135° und bis 160° ging Styrol oder Tetraacetylen $C_8H_8 = 4C_2H_2$ über. Etwa ein Fünftel des ganzen Productes bestand aus diesem Körper. Die Identität desselben mit dem Styrol wurde durch die Vergleichung der physikalischen Eigenschaften und die Untersuchung des Verhaltens gegen Schwefelsäure, rauchende Salpetersäure, Brom, Jod und namentlich auch gegen eine Lösung von Jod in Jodkalium nachgewiesen. Durch letzteres Reagenz bildeten sich sofort schöne Krystalle von Styroljodür, welche im Laufe einer Stunde sich freiwillig unter Abscheidung von Jod in ein Polymeres des Styrols umwandeln, eine Eigenschaft, welche kein anderer Kohlenwasserstoff besitzt.

4. *Naphtalin.* Nach der Entfernung des Styrols stieg das Thermometer rasch auf 210° und bis 250° ging ein Product über, welches flüssig blieb, in einer Kältemischung aber Krystalle von Naphtalin absetzte. Der Verf. hat daraus Nitronaphtalin und die Verbindung mit Pikrinsäure dargestellt. Das Naphtalin entstehlt aus 5 Mol. Acetylen unter Abscheidung von Wasserstoff

$$C_{10}H_8 = 5(C_2H_2) - H_2.$$

Wahrscheinlich besteht die Flüssigkeit, in welcher es gelöst war, aus Pentacetylen $C_{10}H_{10}$. Naphtalin bildet sich auch, aber in viel geringerer Menge, wenn reines Acetylen durch eine stark rothglühende Röhre geleitet wird. Bei diesem Versuche wird die grösste Menge des Acetylens in Kohlenstoff zerlegt.

5. Zwischen 250 und 340° gehen verschiedene Flüssigkeiten über, welche in hohem Grade das Fluoresciren der durch trockne Destillation von Harzen gebildeten Kohlenwasserstoffe zeigen. Bei starkem Abkühlen schieden sich aus diesen Flüssigkeiten keine Krystalle ab. Der Verf. hat diese Theile des Rohproducts nicht weiter untersucht, glaubt aber, dass darin 6, 7 und 8 Mal condensirtes Acetylen enthalten sei.

6. Beim Siedepunct des Quecksilbers destillirt in beträchtlicher Quantität ein krystallinischer Kohlenwasserstoff in glänzenden Blättchen über, welcher gereinigt alle Eigenschaften des *Retens* $C_{18}H_9$ zeigte und auch die von Fritzsche entdeckte characteristische Verbindung mit Pikrinsäure lieferte. Das Reten muss demnach als neunfach condensirtes Acetylen betrachtet werden.

7. Nach dem Abdestilliren des Retens bleiben noch theerartige Producte zurück, welche zum Theil noch destilliren, zum Theil aber sich unter Abscheidung von Kohle zersetzen.

## Ueber die isomeren Modificationen des Styrols.

Von M. Berthelot.

(Compt. rend. 63, 518.)

Der Verf. hat von Neuem untersucht, ob das Styrol im Storax identisch mit dem aus zimmtsauren Salzen ist. Die chemischen Eigenschaften beider Kohlenwasserstoffe sind in der That dieselben, bei der Einwirkung von Schwefelsäure und Salpetersäure, Brom, Jod und einer Lösung von Jod in Jodkalium ist kein Unterschied wahrzunehmen, aber es ist unzweifelhaft, dass das Styrol aus dem Storax eine viel ausgeprägtere Neigung besitzt, sich unter dem Einfluss von Hitze und Reagentien in polymere Modificationen zu verwandeln. Auch gegen das polarisirte Licht verhalten sie sich verschieden. Der aus zimmtsauren Salzen dargestellte Kohlenwasserstoff ist optisch unwirksam, während der aus Storax die Uebergangsfarbe um 3$^0$ nach links ablenkt. Beim Mischen mit concentrirter Schwefelsäure in demselben Verhältniss entwickeln sie auch ungleiche Wärmemengen, welche sich wie 3 : 4 verhalten und von denen die stärkste Entwicklung dem Styrol aus Storax zukommt.

## Synthese des Resorcins.

Von W. Körner.

(Compt. rend. 63, 564.)

Der Verf. hat früher (diese Zeitschr. N. F. 2, 151) beobachtet, dass die aus Phenol bereitete Monojodphenylsäure mit schmelzendem Kalihydrat ein Gemenge von Hydrochinon und Brenzkatechin liefert. Bei der Fortsetzung dieser Versuche fand er, dass dem von den nitrirten Aniliden abgeleiteten Nitroanilin eine Monojodphenylsäure entspricht, welche kein Hydrochinon liefert. Dieselbe Säure entspricht auch dem Nitrosubstitutionsproduct des Jodbenzols und dem aus Benzol durch Substitution erhaltenen Dijodbenzol. Man kann daraus den Schluss ziehen, dass man bei der directen Bereitung des Jodphenols gleichzeitig zwei isomere Modificationen erhält, ebenso wie bei der Einwirkung von Salpetersäure zwei verschiedene Mononitrophenole entstehen. Das Jodphenol, welches Hydrochinon liefert, ist dasselbe, welches Griess, vom gewöhnlichen Jodanilin ausgehend, erhalten hat.

Eine dritte Monojodphenylsäure hat der Verf. nach der folgenden Methode erhalten. Das Dinitrobenzol wurde in Paranitroanilin (Hofmann's α-Nitroanilin) verwandelt und das salpetersaure Salz dieser Base zuerst in das salpetersaure und dann in das schwefelsaure Salz

des Paradiazonitrobenzols übergeführt. Dieses letztere Salz giebt, nach den Versuchen von Griess, mit Jodwasserstoffsäure Parajodnitrobenzol, welches mit Zinn und Salzsäure zu Parajodanilin reducirt wurde. Das salpetersaure Salz dieser Base wurde wieder zuerst in salpetersaures und dann in schwefelsaures Paradiazojodbenzol verwandelt. Wird dieses Salz durch siedendes Wasser zersetzt, so entsteht eine neue Monojodphenylsäure, welche der Verf. Parajodphenylsäure nennt. Sie ist fest und krystallisirt gut. Mit schmelzendem Kali giebt sie eine krystallisirte Verbindung, die homolog mit dem Orcin und identisch mit dem Resorcin von Hlasiwetz und Barth ist.

Das Jodür, welches dieser Substanz entspricht, also das Paradijodbenzol ist ebenfalls fest und krystallisirbar.

Der Verf. hofft nächstens nachweisen zu können, dass das Phloroglucin und die Pyrogallussäure Trihydroxylderivate des Benzols sind und dass bei Anwendung der obigen Methode auf das Toluol, die Synthese des Orcins gelingen werde.

---

## Ueber das Coriamyrtin und seine Derivate.

Von J. Riban.

(Compt. rend. 63, 476 und 680.)

Die giftigen Eigenschaften der Coriaria myrtifolia stammen von einem in der Pflanze enthaltenen krystallisirbaren Stoffe, welchen der Verf. *Coriamyrtin* nennt. Zur Darstellung desselben kann man sich des Saftes der Beeren oder Blätter bedienen, aber die jungen 40—60 Cm. langen Triebe geben die beste Ausbeute. Diese werden zerquetscht, der ausgepresste Saft mit Bleiessig behandelt, der Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat, nach der Entfernung des Bleis mit Schwefelwasserstoff, im Wasserbade zur Syrupconsistenz verdunstet und der Rückstand wiederholt mit Aether behandelt. Die ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten das Coriamyrtin in schwach bräunlich gefärbten Krystallen, die durch ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol weiss und vollständig rein erhalten werden. Aus 1200 Kilogrm. frischer Pflanzen erhielt der Verf. 87 Grm. sehr reiner Substanz. Das Coriamyrtin krystallisirt in weissen schiefen rhomboëdalen Prismen, es schmeckt bitter und ist sehr giftig. Es schmilzt bei 220° zu einer farblosen Flüssigkeit, die sich aber bräunt, wenn sie längere Zeit auf diese Temperatur erhitzt wird. In Wasser und kaltem Alkohol ist es wenig löslich (100 Thl. Wasser von 22° lösen 1,44 Thl., 100 Thl. Alkohol von derselben Temperatur 2,0 Thl.), dagegen leicht in siedendem Alkohol und in Aether.

Die alkoholische Lösung lenkt die Polarisationsebene nach rechts, $[\alpha] = + 24{,}5^{\circ}$. Behandelt man das Coriamyrtin mit rauchender Jod-

wasserstoffsäure, so beginnt die Reduction schon in der Kälte langsam, bei 100° wird sie stürmisch. Unter Abscheidung von viel Jod schlägt sich ein schwarzer weicher Körper nieder. Wäscht man diesen mit kaltem Wasser, worin er unlöslich ist, löst ihn darauf in absolutem Alkohol und fügt zu dieser Lösung einige Tropfen concentrirte Natronlauge, so entsteht eine schön purpurrothe Farbe, ähnlich derjenigen der Fuchsinlösungen. Diese Farbe ist bleibend, wird aber durch Wasser zerstört. Die Reaction ist so empfindlich, dass man mittelst derselben noch weniger als 0,001 Grm. der Substanz erkennen kann. — Das Coriamyrtin ist neutral und wird durch Platinchlorid und Phosphormolybdänsäure nicht gefällt. Die Analyse ergab die Formel $C_{29}H_{36}O_{10}$ oder $C_{30}H_{36}O_{10}$, von denen der Verf. die letztere vorzieht, wiewohl sie weniger gut als die erste mit der procentischen Zusammensetzung übereinstimmt. Fügt man zu der kalten alkoholischen Lösung des Coriamyrtins tropfenweise Brom bis zur bleibenden gelben Färbung, so bildet sich *zweifach gebromtes Coriamyrtin* $C_{30}H_{34}Br_2O_{10}$. Man filtrirt, wäscht mit kaltem Wasser und löst in siedendem Alkohol. Beim Erkalten krystallisirt die Verbindung in schönen Nadeln, die in kaltem Wasser wenig, in siedendem Alkohol sehr leicht löslich sind und ausserordentlich bitter schmecken. — Chlor liefert bei gleicher Behandlung ein Gemenge verschiedener isomorpher Chlorverbindungen, welche durch Krystallisation nicht von einander zu trennen sind. — Beim Behandeln mit Basen bei Gegenwart von Wasser wird das Coriamyrtin zersetzt. Die Alkalien liefern nur braune Producte. Erhitzt man es aber 2 Stunden lang mit Wasser und überschüssigem Baryt- oder Kalkhydrat auf 100° und entfernt dann den Ueberschuss der Basen mit Kohlensäure, so erhält man beim Verdunsten eine blassgelbe, spröde Masse, aus welcher man das nicht angegriffene Coriamyrtin mit Aether ausziehen kann. Der Rückstand besteht aus Salzen von der Zusammensetzung $C_{30}H_{46}BaO_{16}$ oder $C_{30}H_{46}CaO_{16}$, die sich nach der Gleichung

$$C_{30}H_{36}O_{10} + BaO + 5H_2O = C_{30}H_{46}BaO_{16}$$

gebildet haben. Diese Salze sind hygroskopisch, sehr leicht löslich in Wasser, wenig in kaltem Alkohol und unlöslich in Aether, sie schmecken nicht bitter und liefern, nach der Entfernung der Metalle mit Schwefelsäure oder Oxalsäure, eine amorphe, in Wasser lösliche Säure. Bleioxyd zersetzt das Coriamyrtin ebenfalls bei Gegenwart von Wasser und bildet ein lösliches, der Baryum- und Calciumverbindung sehr ähnliches Salz.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Coriamyrtin unter Schwärzung. — Versetzt man die gepulverte Substanz unter guter Abkühlung tropfenweise mit rauchender Salpetersäure und schüttet die flüssige Masse in Wasser, so bildet sich ein weisser Niederschlag, der aus einer amorphen Nitroverbindung besteht. — Trocknes Salzsäuregas greift das Coriamyrtin selbst bei 100° nicht an. Wässrige verdünnte Salzsäure liefert bei längerem Kochen wenigstens drei verschiedene

Producte: 1. eine gelbe, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Substanz, 2. eine Flüssigkeit, welche alkalische Kupferlösung reducirt und wenigstens zwei in Wasser und Alkohol lösliche Körper enthält, von denen aber einer in Aether unlöslich ist. Diese Verbindungen sind amorph und harzartig. Der Verf. hat sie nicht von einander trennen und rein darstellen können. — Essigsäureanhydrid verbindet sich direct und ohne Elimination von Wasser mit dem Coriamyrtin. Zur Darstellung dieser Verbindung erhitzt man das Gemisch in einem verschlossenen Gefäss etwa eine Stunde auf 140°, schüttet dann in Wasser, wäscht bis zum Aufhören der sauren Reaction mit kaltem Wasser und löst in Alkohol. Bei Verdunsten bleibt die Verbindung als eine durchsichtige, fast farblose, spröde, sehr bittere, unter 100° schmelzende Masse zurück, die in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich ist. Die Analyse ergab die Formel $C_{42}H_{54}O_{19} = C_{30}H_{30}(C_2H_3O)_6O_{16} + 3H_2O$. — Eisessig giebt eine ähnliche Verbindung.

## Berichtigung.

Die von uns (S. 605) veröffentlichte Mittheilung über ein neues Metall hat sich als irrthümlich erwiesen. Das Mineral, in welchem wir es gefunden zu haben glaubten, ein nassauischer Phosphorit, enthielt geringe Mengen von Kupfer. Dem bei unserer Untersuchung entstandenen Chlorkupfer gehörten die blauen Spectrallinien an.

C. Meinecke und H. Rössler.

**Berichtigung zu der Notiz „Zur Kenntniss der Krapp-Pigmente".** Von Bolley. Die diese Zeitschrift N. F. 2, 552 angeführten Analysen des Purpurins ergeben nach Vermeidung eines Fehlers in der Berechnung:

I II III

$C_{40}H_{11}O_{16,27}$, $C_{40}H_{11,1}O_{16,73}$ und $C_{40}H_{14,57}O_{15,88}$.

Es ergiebt sich hieraus, dass die von Schützenberger angegebene Formel $C_{40}H_{12}O_{14}$, für die bei 150° getrocknete Verbindung, der wasserfreien Verbindung entspricht und dass in den dahier angeführten Analysen sich ein etwas grösserer Wassergehalt findet.

**Ueber chlorsaures Chinin.** Von Charles R. C. Tichborne. 310 Grm. chlorsaures Baryum in wenig siedendem Wasser gelöst und 2 Unzen schwefelsaures Chinin wurden mit 12 Unzen Wasser von 90° in einer Porzellanschale gemischt. Sofort trat doppelte Zersetzung ein Um einen kleinen Ueberschuss von schwefelsaurem Chinin zu entfernen, entfernt man die Schale vom Wasser und fügt kohlensaures Baryum in kleinen Portionen unter Umrühren hinzu, bis die auf der Oberfläche schwimmenden Krystalle ganz zersetzt und an ihrer Stelle sich ein dünnes öliges Häutchen gebildet hat. Das Filtrat liefert beim Verdunsten das Salz in pilzartigen Massen, die aus fadenförmigen, schneeweissen Krystallen bestehen. Die siedend gesättigte Lösung trübt sich beim Erkalten milchig, indem sich das Salz in

kleinen öligen, später erstarrenden Tropfen abscheidet. Aus Alkohol, worin es leicht löslich ist, krystallisirt es leicht und mit demselben Krystallwassergehalt, wie aus Wasser. Bei gelindem Erhitzen schmilzt es und verbrennt dann sehr lebhaft, zuweilen explosionsartig. Die Zusammensetzung des Salzes wurde der Formel $4(C_{20}H_{24}N_2O_2,HClO_3) + 7H_2O$ entsprechend gefunden. (Chem. News, Sept. 7, 1866, 111.)

---

**Darstellung von Sulfocyankalium.** Von James F. Babcock. Ein Gemisch von 2 Thl. Cyankalium und 1 Thl. Schwefel wird in einem eisernen Tiegel über der Bunsen'schen Lampe erhitzt, bis das Cyankalium vollständig geschmolzen und mit dem Schwefel gemischt ist und die blaue Schwefelflamme verschwunden ist. Hierauf lässt man soweit erkalten, dass ein in Wasser fallender Tropfen kein zischendes Geräusch mehr erzeugt, schüttet die noch weiche Masse in 3 Thl. Wasser und filtrirt. Das Filtrat enthält ausser Sulfocyankalium noch Schwefelkalium, cyansaures und unterschwefligsaures Kalium. Um diese Beimengungen zu zersetzen fügt man verdünnte Schwefelsäure (1 : 4) bis zur schwach sauren Reaction hinzu, filtrirt vom ausgeschiedenen Schwefel, verdunstet auf $^1/_3$, lässt das schwefelsaure Kalium auskrystallisiren und versetzt mit dem gleichen Volumen 90 proc. Alkohol, wodurch fast die ganze Menge des letzteren Salzes ausgefällt wird. Das Filtrat hinterlässt beim Verdunsten ein Salz, welches fast rein ist und zu allen gewöhnlichen Zwecken, wie zur Eisenreaction, zur Darstellung von Pharaoschlangen u. s. w. sofort benutzt werden kann. Will man es absolut rein erhalten, so muss es aus Alkohol umkrystallisirt werden. (Chem. News, Sept. 7, 1866, 109.)

---

**Ueber Sauerstoffdarstellung.** Von Dr. Cl. Winkler. Der Verf. modificirt das Verfahren zur Sauerstoffdarstellung von Fleitmann (diese Zeitschr. N. F. 1, 511), indem er statt der Chlorkalklösung eine mit etwas Chlorcobalt versetzte dicke Kalkmilch anwendet und nach dem Erhitzen in diese Chlorgas einleitet. Die Sauerstoffentwicklung beginnt sofort und wird um so schneller oder langsamer, je nachdem man viel oder wenig Chlor zuströmen lässt. Die Kalkmilch geräth hierbei in gelindes Schäumen, ohne die geringste Neigung zum Uebersteigen zu zeigen, selbst wenn man die Entwicklung des Chlors und somit die des Sauerstoffs bis zu rapider Schnelle steigert, geht die Umsetzung ruhig und regelmässig von statten. Das Sauerstoffgas wird zuerst in eine mit Kalkmilch gefüllte Waschflasche geleitet, um etwas Chlor zurück zu halten, welches sich demselben gegen Ende des Versuches beimischt. Es bleibt schliesslich eine klare Lösung von Chlorcalcium und ein Niederschlag von Kobaltoxydhydrat zurück, verunreinigt durch die im Kalk enthalten gewesenen Beimengungen. Man erhält nach dieser Methode 18 Proc. des angewandten Mangansuperoxyds an Sauerstoff, während durch Glühen desselben nur 12 Proc. erzielt werden.

Die Darstellung von Sauerstoffgas durch Erhitzen von Braunstein mit concentrirter Schwefelsäure ist bekanntlich deshalb sehr lästig, weil das sich unlöslich abscheidende Mangansulfat sehr leicht die Entwicklungsflasche sprengt. Diesem Hinderniss kann man leicht und erfolgreich dadurch begegnen, dass man statt der Schwefelsäure saures schwefelsaures Natron anwendet. Ein Gemenge von 3 Thl. geschmolzenem Natronbisulfat und 1 Thl. Braunstein schmilzt schon bei der gelinden Hitze einer Weingeistlampe vollständig, entwickelt reines Sauerstoffgas und bleibt bis zum letzten Augenblick flüssig. (Journ. pr. Chem. 98, 340.)

---

**Verfahren zur Reinigung von Graphit.** Von Dr. Cl. Winkler. Man setzt den feingestossenen Graphit, je nach seiner Unreinheit mit 100—200 Proc. eines Gemenges von gleichen Thl. Soda und Schwefel gemischt, einer mässigen Rothglühhitze aus, bis die blaue Schwefelflamme, welche anfänglich unter dem Tiegeldeckel herausbrennt, verschwunden ist und einer

kleinen von gelber Farbe Platz gemacht hat. Die schwach gesinterte Masse wird nach dem Erkalten mit Wasser aufgekocht, durch Decantiren ausgewaschen und darauf mit verdünnter Salzsäure behandelt. Dabei geräth der Graphit in den Zustand sehr feiner Vertheilung und braucht lange Zeit zum Absetzen, indess kann man diesem Uebelstande durch Auswaschen mit Salmiaklösung völlig begegnen. Der so gereinigte Graphit hinterlässt beim Verbrennen nur noch etwas schneeweisse Kieselsäure. Um auch diese zu entfernen, kocht man ihn mit wenig Natronlauge, wäscht wieder aus, trocknet und erhitzt im bedeckten Tiegel zum gelinden Glühen. Der ordinärste Graphit hinterlässt nach dieser Reinigung keine Spur von Asche.

(Journ. pr. Chem. 98, 343.)

---

**Ueber Indiumgewinnung.** Von Dr. Cl. Winkler. Das von Böttger (diese Zeitschr. N. F. 2, 445) angegebene Verfahren scheint nicht auf alle Materialien mit demselben Erfolg anwendbar zu sein. Als der Verf. 20 Pfd. Freiberger Zink, in verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit Zinkplatten bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung liess, war nach zweiwöchentlichem Stehen das Indium noch nicht vollständig ausgefällt. Als aber das Ganze zum Sieden erhitzt wurde, war die Fällung nach Verlauf einer Stunde vollständig. Das in der Flüssigkeit suspendirte schwarze Metallpulver wurde nach Böttger's Vorschrift abfiltrirt, mit siedendem Wasser ausgewaschen, bis Schwefelammonium keine Reaction mehr gab, darauf eine halbe Stunde mit einer concentrirten Oxalsäurelösung gekocht und filtrirt. Das tiefgelbe Filtrat enthielt neben Indium fast alles vorhanden gewesene Eisen, sowie etwas Cadmium, Zink und Blei. Thallium war nicht nachzuweisen. Beim Erkalten trübte sich die Lösung und setzte einen weissen, schleimigen Niederschlag ab, der das meiste Indium, jedoch ebenfalls durch die genannten Metalle verunreinigt, enthielt; die darüber stehende Lösung gab mit Ammoniak einen gelben, allmälig körnig und dicht werdenden Niederschlag, der Eisen und einen weiteren Theil Indium enthielt. — Der nach der ersten Auskochung verbliebene Rückstand wurde nochmals mit heisser Oxalsäure behandelt, wobei nur noch sehr wenig Indium in Lösung ging. Als der Rückstand jetzt mit Salpetersäure oxydirt, das Blei durch Verdampfen mit Schwefelsäure abgeschieden, darauf wieder in Wasser aufgenommen und die Flüssigkeit mit Ammoniak übersättigt wurde, ergab sich, dass ein Viertel bis ein Drittel des überhaupt vorhanden gewesenen Indiums dem lösenden Angriffe der Oxalsäure entgangen war.

(Journ. pr. Chem. 98, 344.)

---

**Bestimmung des Morphins im Opium.** Von Roussille. Die Methode von Guillermond, welche darin besteht, dass man das Opium mit kaltem 72proc. Alkohol macerirt, ist sehr genau, aber sie hat das Unangenehme, dass sie lange dauert. Der Verf. modificirt dieselbe auf folgende Weise: 15 Grm. Opium werden bis zum völligen Zerfallen mit 25 Grm. siedenden Wassers behandelt, dann fügt man 60 Grm. siedenden 40proc. Alkohols hinzu, lässt eine Stunde digeriren, filtrirt durch sehr dichtes Leinen und behandelt den Rückstand von Neuem mit 10 Grm. Wasser und 60 Grm. Alkohol wie vorher. Schliesslich nimmt man den Rückstand in 50 Grm. siedenden absoluten Alkohols auf. Die vereinigten Auszüge werden nach dem Erkalten sorgfältig filtrirt, auf ungefähr $^1/_3$ verdunstet und nach dem Erkalten abermals filtrirt. Hierauf fällt man das Morphin durch 10 Grm. Ammoniak und lässt über Schwefelsäure verdunsten. Nach 3 Tagen sammelt man die abgeschiedenen Krystalle und wäscht sie mit Aether und Wasser.

(Bull. soc. chim. 6, 104.)

---

**Ueber die Einwirkung von Chlor auf Amylen.** (Ergänzung zu der gleichen Abhandlung in dieser Zeitschrift 2, 380). Von A. Bauer. Das

spec. Gew. des *gechlorten Amylens* ist bei 0° 0,9992 und das spec. Gew. des Dampfes 3,82, berechnet 3,62. Die grösste Menge der entstehenden Chlorverbindungen besteht aus *Amylenchlorid* $C_{10}H_{10}Cl_2$, welche Verbindung zuerst von Guthrie aus Amylen und $PCl_5$ erhalten wurde. Ihr spec. Gew. ist bei 0° 1,2219, ihr Siedepunct bei 145°. Aus der bei 160—190° übergehenden Menge scheiden sich in einer Kältemischung Krystalle ab: $C_5H_9Cl_3$, *gechlortes Amylenchlorid*. Die von den Krystallen abgepresste, nicht ganz von ihnen befreite Flüssigkeit zeigt denselben Chlorgehalt, wie die Krystalle. Bei 220—230° geht *zweifach gechlortes Amylenchlorid* $C_5H_8Cl_2Cl_2$ über. Diese Flüssigkeit zersetzt sich etwas beim Destilliren und brennt grün gesäumt und hat bei 0° die Dichte = 1,4292. Mit Kalilauge bildet diese Verbindung Chlorkalium, aber in alkoholischer Lösung. 24 Stunden lang auf 120—130° erhitzt giebt sie doch nicht alles Chlor her.

(Akad. zu Wien, 53. [1866].)

---

**Analyse der Katzenmilch.** Von A. Commaille. In dem Colostrum der Katze, 24 Stunden nach der Geburt, fand der Verf.:

| | | |
|---|---|---|
| Butter | 33,33 Grm. | im Liter |
| Caseïn | 31,17 „ | |
| Lactalbumin | 59,64 „ | |
| Lactoprotein | 4,67 „ | |
| Milchzucker und organische Säuren | 49,11 „ | |
| Asche | 5,85 „ | |

Die Katze war fast ausschliesslich mit Fleisch gefüttert worden.

(Compt. rend. 63, 692.)

---

**Ueber Krystallisation des Einfach-Schwefelnatriums.** Von Dr. H. Finger. Wenn man in starke Natronlauge Schwefelwasserstoff leitet, so bilden sich Nadeln, die in Quadratoctaëder übergehen. Diese letzteren sind von Rammelsberg und Luthe (diese Zeitschr. 2, 445) untersucht. Diese an der Luft trübe werdenden Krystalle können aus Weingeinst ohne wesentliche Gestaltänderung umkrystallisirt werden. In der Flüssigkeit, aus der diese Quadratoctaëder $Na_2S$ + 9 aq. entstanden sind, bilden sich nachher, von Rammelsberg auf Wunsch des Verf. krystallographisch untersuchte, rhombische Säulen von der Zusammensetzung $Na_2S$ + 6 aq. Die Krystalle sind, wie die Octaëder, farblos, durchsichtig, stark glänzend und leicht löslich, diese Säulen haben dieselbe Zusammensetzung wie die zuerst entstehenden beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in Natronlauge. Um ihre Zusammensetzung festzustellen wurde das Natrium als NaCl und der Schwefel als CdS bestimmt. (Pogg. Ann. 128, 635.)

---

**Ueber die Einwirkung von salpetersaurem Silber und salpetersaurem Quecksilberoxydul auf Platinchlorid.** Von A. Commaille. I. Giesst man eine Lösung von salpetersaurem Silber in eine Platinchloridlösung, so entsteht ein reichlicher, gelber Niederschlag und die Flüssigkeit entfärbt sich nach längerem Stehen oder beim Erwärmen vollständig. Dieser Niederschlag schwärzt sich nicht im Sonnenlicht, wird aber im zerstreuten Licht nach längerer Zeit grau. Ammoniak zieht daraus bei längerer Einwirkung alles Chlorsilber aus und hinterlässt Platinchlorür, warme Salzsäure verwandelt das Platinchlorür in Chlorid unter Zurücklassung von Chlorsilber. Die Analyse des gelben Niederschlags ergab die Formel AgCl + $2(PtCl_2)$.

II. Eine Lösung von reinem salpetersauren Quecksilberoxydul giebt unter denselben Umständen einen hellgelben, rasch kastanienbraun werdenden Niederschlag. Setzt man aber das Quecksilbersalz vorsichtig nach und nach hinzu und entfernt vor jedem neuen Zusatz den Niederschlag, so bemerkt man, dass die letzteren Niederschläge immer längere Zeit erfordern

um sich zu bräunen, bis sie zuletzt fast ganz gelb bleiben. Kali und Ammoniak schwärzen die Niederschläge sehr rasch. Führt man die Operation in der Wärme aus, so besteht der Niederschlag aus metallischem Platin. Dasselbe ist der Fall, wenn man die in der Kälte erhaltenen Niederschläge mit Salzsäure behandelt. In siedender Salpetersäure lösen sich die gelben und braunen Niederschläge nach längerer Zeit auf. Beim Erhitzen für sich entwickeln sie Wasser und spalten sich in ein weisses, stellenweise röthliches Sublimat und in metallisches Platin. Die Zusammensetzung der Niederschläge ist je nach der Bereitungsweise eine verschiedene. In den fractionirten Fällungen nimmt die Quecksilbermenge um so mehr zu, je mehr die des Platins abnimmt. Auf die Zusammensetzung des ganzen Niederschlags ist es nicht von Einfluss, welche der beiden Lösungen man in die andere giesst. Alle Niederschläge enthalten Wasser, welches bei 115° nicht entweicht, und ein Oxyd oder wahrscheinlicher, da die Lösung freie Salpetersäure enthält, ein Oxychlorür. Salpetersaures Platin bildet sich hier ebensowenig, wie beim Versuch I in bemerkbarer Menge. Der auf einmal vollsändig ausgefällte Niederschlag hat annähernd die Zusammensetzung: $PtCl + Hg_2Cl + 2HgO + 5HO$. (Compt. rend. 63, 553.)

---

**Ueber Kupfersuperoxydhydrat.** Von C. Weltzien. Fügt man zu einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak Wasserstoffsuperoxyd, so bildet sich unter lebhafter Sauerstoffentwicklung ein olivengrüner Niederschlag, welcher unzweifelhaft identisch mit dem Kupfersuperoxyd von Thenard ist. An der Luft trocknet dieser Niederschlag zu einer grünlich braunen Masse ein. Das über Schwefelsäure getrocknete Product ergab bei der Analyse Zahlen, welche nach Abzug von etwas mehr als 10 Proc. Kieselsäure (die von dem zur Bereitung des Wasserstoffsuperoxyds benutzten Baryumsuperoxyd stammte), annähernd für die Formel $CuO_2H_2O$ passten. Mit verdünnter Salzsäure giebt der Körper Kupferchlorid, Wasserstoffsuperoxyd, Wasser und eine kleine Quantität freien Sauerstoffs, aber kein Chlor. Wird die trockne Verbindung über Quecksilber mit verdünnter Salzsäure zusammen gebracht, so bildet sich nur sehr wenig Sauerstoff und es entsteht Quecksilberchlorür. Das Wasserstoffsuperoxyd giebt bei Gegenwart von Salzsäure und Quecksilber dieselbe Reaction.

$$H_2O_2 + H_2Cl_2 + Hg_2 = 2H_2O + Hg_2Cl_2.$$

Fügt man zu einem Gemisch von Wasserstoffsuperoxyd und Salzsäure sehr fein vertheiltes Gold, so bildet sich Goldchlorür. Mit Kupfer entsteht Kupferchlorür. (Compt. rend. 63, 519.)

---

**Ueber die blauen Schlacken** Von Ch. Mène. Die blaue Farbe der Schlacken ist häufig der Gegenwart von Titansäure zugeschrieben worden. Der Verf. zieht aus einer Reihe von Analysen solcher Schlacken den Schluss, dass die Titansäure allerdings der Schlacke eine characteristische Farbe und Aussehen ertheilt, dass sie aber nicht in allen Fällen die Ursache der blauen Farbe ist. (Compt. rend. 63, 608.)

---

**Grundlehren der theoretischen Chemie und Beziehungen zwischen den chemischen und physikalischen Eigenschaften der Körper.** Von Heinrich Ludwig Buff, Privatdocenten der Chemie in Göttingen. Erlangen, Ferd. Enke's Verlag. 1866. 8°. 210 Seiten. n. 1⅓ Thlr.

Die chemische Literatur der letzten Jahre weist eine ganze Reihe von Schriften auf, welche die längere Zeit vernachlässigte theoretische Behandlung der Wissenschaft sich zur Aufgabe machen. Es darf dies als ein Zeichen gelten, dass das empirische Material reich und übersichtlich genug geworden ist, um ein theoretisches Zusammenfassen zu gestatten. Die verschiedenen Autoren aber, welche sich ein solches bisher zur Aufgabe stellten, haben sich alle auf die Bearbeitung einzelner Kapitel oder die Ausführung bestimmter theoretischer Gesichtspuncte beschränkt und demgemäss

ihren Schriften Titel gegeben, welche die Prätension einer vollständigen theoretischen Behandlung des ganzen Gebietes der Chemie von vornherein ablehnen. Die grosse Schwierigkeit der Aufgabe rechtfertigte eine solche Selbstbeschränkung, so sehr auch die einheitliche theoretische Behandlung des ganzen Gebietes wünschenswerth sein mochte.

Das vorliegende Buch ist das erste, welches versucht, diese umfassende Aufgabe zu lösen, die Grundlehren der theoretischen Chemie dem Leser darzustellen. Der Umfang des Buches von 13 Bogen, der den der neueren theoretisch-chemischen Monographien kaum oder nicht übersteigt, erscheint etwas knapp für eine solche Arbeit; er verlangt jedenfalls eine sehr gedrängte Darstellung.

Ueber die Gesichtspuncte, aus denen der Verf. seine Aufgabe in Angriff genommen, giebt die Vorrede keinen Aufschluss; sie behandelt vielmehr etwas ausführlich und nicht ganz ohne Reclame die persönliche Qualification des Verf. Das Inhaltsverzeichniss dagegen gewährt eine ausführliche und vollständige Uebersicht des bearbeiteten Gegenstandes. Seine Reichhaltigkeit und meist zweckmässige Anordnung zeigt dem Leser, dass der Verf., wie er in der Vorrede hervorhebt, auf die Anordnung der einzelnen Kapitel viel Nachdenken verwendet hat.

Auf eine kurze Einleitung, durch einige allgemein bekannte Notizen aus der ältern Geschichte der Chemie folgt die Unterscheidung der Elemente von den Verbindungen, wobei sofort die allotropen Modificationen der ersteren ausführlich besprochen und beschrieben werden; dann eine sehr kurz gehaltene Uebersicht der Verbindungen nach wechselnden Mengenverhältnissen, Mischung, Lösung und Absorption, zu denen auch die Verbindungen mit Krystallwasser gerechnet werden. Die nun folgende Betrachtung der Verbindungen nach festen Verhältnissen wird mit der Lehre von der Aequivalenz und den sogenannten Aequivalent- oder alten Atomgewichten eigeleitet und an diese die Atomlehre und die jetzt übliche Bestimmungsweise der Atomgewichte geknüpft. Hierauf folgt die Besprechung der Beziehungen von Atom- und Moleculargrösse zum Volumen und zur Wärmecapacität, an welche sich die Betrachtung der Art des Zusammentrittes der Elemente zu Verbindungen reiht. Nach diesen allgemeinen Kapiteln wendet sich der Verf. zu den Eigenthümlichkeiten der Kohlenstoffverbindungen, deren Besprechung, z. Th. mit ausführlicher Beschreibung der zahlreichen Gruppen von Stoffen, mehr als ein Drittel des Buches (75 Seiten) einnimmt. Das letzte Viertel (52 S.) ist zur einen Hälfte den Beziehungen der Zusammensetzung zur Krystallform (5 S.), dem Siedpuncte ($2\frac{1}{2}$ S.) und der Dichte ($15\frac{1}{2}$ S.), ferner den Wärmewirkungen durch chemische Processe (5 S.), zur andern Hälfte der Betrachtung der chemischen Affinität und ihrer Abhängigkeit von äusseren Umständen gewidmet. Die Frage nach der Zerlegbarkeit unserer jetzigen Elemente bildet den Schluss.

Die Vertheilung des Raumes auf die verschiedenen Kapitel ist eine ausserordentlich ungleiche, und dasselbe gilt von der Behandlung und Darstellung. Es wird dem Leser nicht klar und scheint auch dem Verf. nicht ganz klar geworden zu sein, welche Klasse von Lesern er voraussetzen wollte. Manche Theile können nur für Anfänger berechnet sein, sowohl der Darstellung, wie dem oft sehr elementaren und dürftigen Inhalte nach; andere aber sind ohne eine vollständige Kenntniss des behandelten Gegenstandes ganz unverständlich. Für ein Lehrbuch ist die Darstellung nicht systematisch genug. Die technischen Kunstwörter werden fast überall benutzt, bevor oder ohne dass sie erklärt werden. Wer aber ihre Bedeutung schon kennt, bedarf nicht erst der oft sehr elementaren Definitionen. Ebenso musste der Verf. bei der Kürze des Buches die vielen ausführlichen Beschreibungen weglassen, wenn er für schon chemisch gebildete Leser schreiben wollte, die dieselben leicht in jedem Lehrbuche finden.

Gleich das erste Kapitel über die Elemente und ihre allotropen Modificationen krankt an solcher Breite der Beschreibung; das folgende dagegen,

über die Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen, an einer solchen Kürze, dass man es lieber ganz entbehren möchte.

Dass die Atomlehre durch die Aequivalente und die nunmehr verlassenen Atomgewichte eingeleitet wird, thut der Kürze und Klarheit sehr Eintrag. Es ist gewiss bezeichnend, dass zwei ganz elementar gehaltene, gleichzeitig mit dem vorliegenden Werke erschienene Lehrbücher[1]) diesen Umweg vermeiden und den Schüler sogleich zu den jetzt angenommenen Atomgewichten führen. Es ist dieses der einfache und gerade Weg. Der Versuch, den angesehene Vertreter der Wissenschaft vor einigen Decennien machten, statt der hypothetischen Atome die für real gehaltenen Aequivalente einzuführen, dieser Versuch war ein verfehlter, mochte seiner Zeit auch noch so viel für ihn sprechen. Es hat keinen Zweck einen solchen überwundenen Standpunct fort und fort zu erhalten und zu pflegen und die veralteten Atomgewichte stets aufs Neue wieder einzuschmuggeln. Zudem sind gerade die Hülfsmittel zur Feststellung des Atomgewichtes in letzter Zeit so vielfach dargestellt und discutirt worden, dass der Verf., wie die genannten vortrefflich redigirten Lehrbücher thun, das Resultat dieser Discussionen ruhig hätte annehmen können, ohne die ganze, jedem Chemiker bekannte Entwicklung nochmals zu reproduciren. Auch das Gesetz der paaren Aequivalentzahlen (S. 28) hätte als antiquirt wegbleiben können.

Auch der Inhalt der Kapitel über die spec. Gewichte der Gase, die Volumtheorie, die Moleculartheorie, die Beziehungen der spec. Wärme zur Atom- und Moleculargrösse ist durch die neueren Schriften allgemein bekannt. Verf. hätte sich daher mit der einfachen Angabe der für die Bestimmung der Molecular- und Atomgewichte geltenden Regeln von Avogadro und von Dulong und Petit in ihrer gegenwärtigen Gestalt begnügen können. Er konnte umsomehr die nochmalige Herleitung unterlassen, als er doch nicht auf die Originalabhandlungen zurückgegangen ist. Hätte er diese genau studirt, so würde er die Ansichten von Berzelius und von Ampère über die Volumverhältnisse der Gase in weniger ungünstigem Lichte dargestellt, und Neumann's Gesetz der spec. Wärme zusammengesetzter Körper nicht so unrichtig wiedergegeben haben. Dieser soll entdeckt haben, „dass die Molecularwärme im Allgemeinen gleich sei der Summe der Atomwärme der zu einem Molecül verbundenen Elemente."

In der Zusammenstellung der Atomgewichtszahlen sind manche derselben auf mehr, die meisten auf weniger Ziffern angegeben als experimentell genau bestimmt sind. Mag immerhin der eine oder andere Chemiker zu seinem Privatgebrauche die Atomgewichte abrunden, wer die Fundamente der Wissenschaft darstellen will, darf die Mühe nicht scheuen, solche Fundamentalzahlen genau und unangetastet wiederzugeben.

Die Art des Zusammentrittes der Elemente zu Verbindungen würde Verf. aber viel klarer dargestellt haben, hätte er, was absolut nothwendig ist, die gasförmigen von den tropfbaren und festen Stoffen streng gesondert. Auf seine Betrachtungen über die nach ihm fortwährend wechselnde Sättigungscapacität der Atome kann man nur Laurent's Wort anwenden: „l'arbitraire y règne sans partage" (Méthode de chimie p. 27). Die Willkühr ist oft ohne gleichen und meist ganz zwecklos. Manche Annahmen sind geradezu unrichtig. Das Niob wird, trotz Marignac's Untersuchungen, zu den 4werthigen Elementen gezählt. Der Stickstoff soll jede beliebige Sättigungscapacität haben von 1- bis zu 5facher u. s. f.

Der den Kohlenstoffverbindungen gewidmete Abschnitt enthält eine Menge von Beschreibungen und verschiedenen Specialitäten, die ganz überflüssig sind. Statt die bisher erkannten allgemeinen Gesetze kurz und klar hinzustellen, giebt der Verf. hier wie in manchen der folgenden Abschnitte

1) C. F. Rammelsberg, Grundriss der unorganischen Chemie, gemäss den neueren Ansichten. Berlin, 1867. — H. E. Roscoe, Lessons in elementary Chemistry. London, 1866.

lange Reihen von Beispielen, deren manche nicht einmal eine Folgerung von irgend allgemeinem Interesse ergeben. Der Abschnitt enthält häufige Abschweifungen und manche unbewiesene Annahmen.

Das Kapitel vom Isomorphismus ist ein fast wörtlicher Auszug aus Kopp's Lehrb. der theoret. Chemie. Die Angabe (S. 155), nach der die Chloride der Alkalien quadratisch krystallisiren sollen, scheint daher zu rühren, dass Kopp dieses in der folgenden Zeile von einigen Doppelverbindungen derselben angiebt.

Für die Beziehungen der Zusammensetzung zu den Siedepuncten und dem specifischen Gewichte würde ebenfalls eine kurze Angabe der bis jetzt entdeckten allgemeinen Gesetze mehr am Platze gewesen sein, als die Aufstellung von einzelnen Beispielen, die den Gegenstand nicht erschöpfen.

Die Siedepunctregelmässigkeiten werden sehr kurz mit einigen herausgegriffenen Beispielen auf 3½ S. abgemacht. Kein Wort von der allgemeinen Form des Problems, die Abhängigkeit der Dampftension von der Temperatur zu bestimmen; kein Wort von anderen als Kohlenstoffverbindungen.

Bei den spec. Volumen geht der Verf. ohne Noth auf „Aetherhüllen" und Abstände der Atome zurück. Er bespricht einige ganz unsichere und problematische Data und übergeht dafür manche bessere. Vom Atomvolumen des Kaliums wird in Folge eines Rechenfehlers behauptet, es sei dem des Natriums nahezu gleich, während in Wirklichkeit sich die Atomvolume von Li, Na, K, Rb wie 1 : 2 : 4 : 5 verhalten.

Die Behauptung des Verf., dass die Bestimmungen der Verbrennungswärmen „keine übereinstimmenden Resulte geliefert" und „keine bestimmten Regelmässigkeiten ergeben hätten", ist doch glücklicher Weise nicht ganz gerechtfertigt.

Der Abschnitt über die Affinität enthält manche ganz hübsche Ausführungen, ist aber im Ganzen viel zu kurz und lückenhaft. Die Beziehungen zur Eletricität, denen in der Vorrede „eine eingehende Berücksichtigung" zugesagt wird, erhalten diese auf 1½ Seiten. Faraday's electrolytisches Gesetz wird in einer Anmerkung abgemacht, als ob es nicht zu den „Grundlehren" gehörte! Die chemische Wirkung des Lichtes wird auf einer halben Seite besprochen. Der „Wechsel der Valenz", den der Verf. überall annimmt, wird schliesslich (S. 205) als mächtige Naturkraft eingeführt. Wir glauben, dass seine mächtige Wirkung nur darin bestehen kann, dass er die kaum geordnete Affinitätslehre wieder in Verwirrung bringt.

Der Verf. würde seiner Aufgabe besser genügt haben, hätte er einige seiner Lieblingsideen weniger in den Vordergrund gedrängt, die vielen Abschweifungen unterlassen und eine gleichförmigere Darstellung des vorhandenen Materiales erstrebt. Genaue Literaturnachweise[1]) hätten ihm manche Ausführung erspart und seinem Buche einen bleibenden Werth verliehen. Sie würden ihn selbst gezwungen haben zu einem sorgfältigen Studium der ersten und ursprünglichen Quellen, das dem Werke sicherlich sehr förderlich geworden wäre.

Der Styl ist eigenthümlich und nicht allein in den aus fremden Sprachen stammenden Ausdrücken manchmal in Conflict mit dem Herkommen.

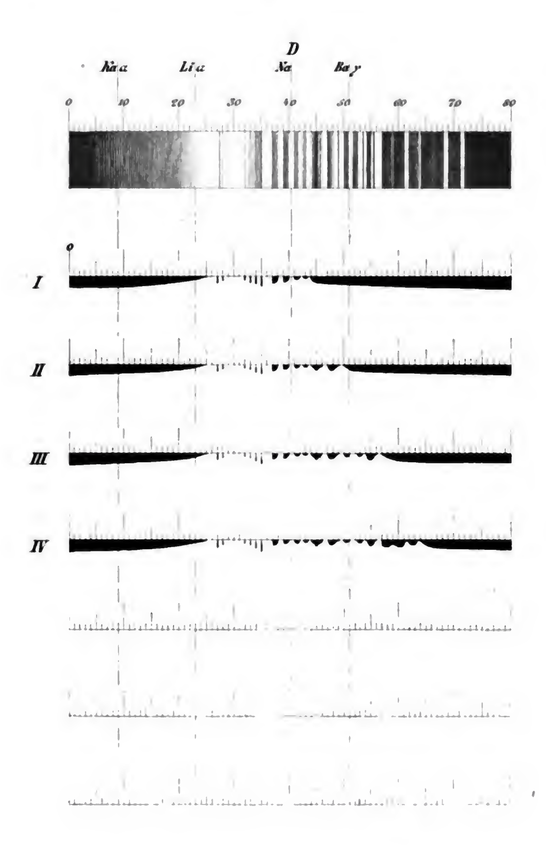
Die Ausstattung des Buches ist der angesehenen Verlagshandlung entsprechend. Nur die fetten gestrichenen Lettern sind unschön, und das Buch leidet an dem Erbfehler des Enke'schen Verlages, sofort zu zerfallen, sobald es aufgeschnitten wird.

Neustadt-Eberswalde, Oct. 31. Lothar Meyer.

---

1) Das ganze Buch enthält, abgesehen von der Vorrede, ein einziges Citat (S. 35), und auch dieses geht nicht auf das dem Verf. leicht zugängliche Original zurück.

# Bettendorff zur Kenntniss der Berthollet'schen Verwandtschaftslehre.



# Eine neue Reihe organischer Diamine.

Von H. Schiff.

(Ann. Ch. Pharm. 140, 92.)

Wir haben über den grössten Theil dieser Arbeit schon früher berichtet (diese Zeitschr. N. F. 1, 148, 400, 549) und geben daher nur eine Ergänzung.

Die (diese Zeitschr. N. F. 1, 401) beschriebene Verbindung Diönanthyliden-Toluylendiamin (Toluylen-dibenzylen-diamin) schmilzt bei 122—128°. Diese Verbindung ist beständiger als das Hydrobenzamid und zerfällt bei allen tiefer gehenden Zersetzungen in Benzaldehyd und Amidverbindungen der Toluylreihe.

Die Einwirkung des Oenanthols auf ein krystallinisches Rosanilinsalz, am besten das Acetat oder Arseniat (diese Zeitschr. N. F. 1, 550), wird dadurch befördert, dass man dem zuletzt zugegebenen Oenantholantheil einige Tropfen Salzsäure und wasserfreien Alkohol zusetzt, dadurch wird aber auch die Bildung eines unlöslichen Harzes befördert. (Wasserfreier Alkohol, wenig Salzsäure und Oenanthol bilden eine ätherisch riechende chlorhaltige Verbindung.) Die entstehenden Salze haben folgende Zusammensetzung. $N_6\begin{cases}2\text{Є}_{20}H_{16}\\3\text{Є}_7H_{14}\end{cases}$, $2\text{Є}_2H_4\text{Θ}_2$ und $N_6\begin{cases}2\text{Є}_{20}H_{16}\\3\text{Є}_7H_4\end{cases}$, $AsH_3\text{Θ}_4$. Eine verdünnte weingeistige Lösung des Chlorhydrats der Base oder der mit Salzsäure gemengten Acetatlösung mit Platinchlorid versetzt, giebt einen krystallinischen, gefärbten, mit Aetherweingeist zu waschenden Niederschlag $\text{Є}_{61}H_{74}N_6.H_2Pt_2Cl_6$ (bei 100°). Aus concentrirten Lösungen entsteht: $\text{Є}_{61}H_{74}N_6.H_4Pt_4Cl_{12}$ und als Gemenge beider Salze erhielt der Verf. $\text{Є}_{61}H_{74}N_6,H_3Pt_3Cl_9$. Das Chlorhydrat zum Syrup eingedampft und mit festem Platinchlorid versetzt und mit Aetherweingeist gewaschen hinterliess: $\text{Є}_{61}H_{74}N_6.H_6Pt_6Cl_{18}$. Valeraldehyd oder Oenanthaldehyd wirken weder allein noch in Alkohol gelöst bei 100° auf Anilinblau ein.

Die Aldehyde wirken nicht auf Methylconiin (diese Zeitschr. N. F. 1, 149) und Chinolin, schwer auf Morphin und Strychnin. — *Oenanthol* und *Valeral* verwandeln den *Harnstoff* in ein dickes Oel. Mit Benzaldehyd bildet der Harnstoff eine aus Alkohol in seideglänzenden Nadeln krystallisirende Verbindung $N_2\begin{cases}\text{ЄΘ}\\2\text{Є}_7H_6\end{cases} = \text{Є}_{15}H_{12}N_2\text{Θ}$. Sie ist in Wasser unlöslich und schmilzt bei 240°. Kochendes Wasser zersetzt sie langsam in Harnstoff und Bittermandelöl. Säuren sind ohne Einwirkung, Schwefelsäure bildet eine rothe Lösung. Neben dieser Verbindung scheint Hydrobenzamid und andere ähnliche Verbindungen und kohlensaures Ammoniak zu entstehen. Laurent und Gerhardt glauben bei derselben Einwirkung $\text{Є}_{23}H_{28}N_8\text{Θ}_4$ (?) erhalten zu haben, vielleicht erhielten sie Monobenzylenharnstoff $N_2\begin{cases}\text{ЄΘ}\\\text{Є}_7H_6\\H_2\end{cases}$ $= \text{Є}_8H_8N_2\text{Θ}$.

Der Verf. betrachtet auch die *Glycose* als eine aldehydartige Verbindung und hat beobachtet, dass sie mit Anilin und Toluidin unter Wasserabscheidung zu einer Glasmasse wird, die, mit Wasser gekocht, wieder Glycose und die Base giebt.

*Glyoxal* und *Anilin* bilden bei mittlerer Wärme in wässriger Lösung eine Verbindung, die, nach dem Waschen mit Essigsäure, ein sandiges Pulver bildet, welches leicht schmelzbar, unlöslich in Wasser und löslich in Alkohol ist. Aus dieser Lösung fällt, bei Salzsäurezusatz, Platinchlorid Flocken. Die reinste Menge dieser Verbindung zeigte einen Platingehalt, der für die Formel: $N_4\left\{\begin{matrix}2C_2H_2''''\\4C_6H_5\end{matrix}\right. HPtCl_3$ zu sprechen schien. Glyoxylsäure wirkt auch auf Anilin.

*Oenantholbisulfitnatrium* und *Anilin* bilden beim Erwärmen eine dicke Lösung, aus der langsam schweflige Säure entweicht, wäscht man mit Wasser und Esssigsäure, so bleibt Dioenanthylidendifenamid:

$$2(C_7H_{14}O,NaHSO_3) + 2C_6H_7N = N_2\left\{\begin{matrix}2C_7H_{14}\\2C_6H_5\end{matrix}\right. + Na_2SO_3 + SO_2 + 3H_2O.$$

Ebenso verhält sich die entsprechende Bittermandelölverbindung.

*Anilin* und *schweflige Säure* geben $C_6H_7N.SO_2$, diese Verbindung zerlegt sich aber augenblicklich und giebt ein sich weniger leicht zersetzendes, fettiges Krystallpulver $SO_2.2C_6H_7N$. Diese Verbindungen lösen sich leicht in Wasser und Alkohol, weniger in Aether. Schweflige Säure, in Wasser und Anilin geleitet, giebt Verbindungen, die sich augenblicklich unter Entwicklung von $SO_2$ zerlegen und zunächst in die weniger zersetzliche $SO_2.4C_6H_7N$ + n aq. übergehen.

*Acetaldehyd* und *schwefligsaures Anilin* wirken sehr heftig auf einander ein, unter Entweichen von schwefliger Säure entsteht ein Harz, das wesentlich aus Diäthylidendifenamin besteht. Wendet man das Aldehyd, durch Aether verdünnt, in kleinen Mengen an, so erhält man kleine farblose Säulen. Bei Anwendung des wasserfreien schwefligsauren Anilins und Verdünnung mit wasserfreien Aether besitzt die Verbindung folgende Zusammensetzung: $SO_2.C_6H_7N.C_2H_4O$. Diese Verbindung löst sich in Alkohol und kaltem Wasser, nicht in Aether. Beim Erwärmen folgt folgende Zersetzung:

$$2SO_2\left\{\begin{matrix}C_2H_4O\\C_6H_7N\end{matrix}\right. = \underbrace{N_2\left\{\begin{matrix}2C_2H_4''\\2C_6H_5'\end{matrix}\right.}_{\text{Diäthylidendifenamin}} + 2H_2O + 2SO_2$$

Der Verf. schlägt diese Zersetzung zur Darstellung des Diäthylidendifenamin vor. Durch Ammoniak und Basen erfolgt Zersetzung der Verbindung in Anilin und Aldehyd. Das $SO_2.C_6H_7N.C_2H_4O$ lässt nach und nach $SO_2$ entweichen.

*Oenanthaldehyd* und *schwefligsaures Anilin* wirken langsam auf einander ein und bilden $SO_2.2C_6H_7N.2C_7H_{14}O$, ein aus der wässrigen Lösung ausfallendes Oel, welches in weisse Krystalle übergeht, aus ätherischen Lösungen erhält man diese Krystalle sogleich. Die

Verbindung lässt sich aus Aether und Wasser aus letzterem unter theilweiser Zersetzung umkrystallisiren.

*Die Bittermandelölverbindung* $S\Theta_2,2C_6H_7N,2C_7H_6\Theta$ entsteht wie die Oenantholverbindung. Sie bildet lange weisse Nadeln, die aus warmem Wasser, besonders wenn es schweflige Säure enthält, leicht ohne merkliche Zersetzung krystallisirt werden können. Die getrocknete Verbindung zersetzt sich nicht. Erhitzt zerfällt die Verbindung nur schwierig.

Die entsprechende Valeralverbindung ist sehr zersetzlich und scheint folgende Zusammensetzung zu besitzen: $S\Theta_2.2C_6H_7N.2C_5H_{10}\Theta$.

*Schwefelsaures Rosanilin* und *Aldehyde.* Rosanilinhydrat, mit wässriger schwefliger Säure befeuchtet, wird grün und das Salz löst sich in überschüssiger Säure langsam und bildet das Trisulfit, welches nicht fest erhalten werden konnte, neben Leukanilinsalz:

$$C_{20}H_{19}N_3 + S\Theta_2 + 2H_2\Theta = \underset{\text{Leukanilin}}{C_{20}H_{21}N_3} + SH_2\Theta_4.$$

Wird die Lösung des schwefligsauren Salzes gekocht, so wird sie roth und diese Lösung geht leicht durch Oxydation mit chlorsaurem Kali oder Bleihyperoxyd in das tiefere Roth der Rosanilinsalze über. Die schwefligsauren Rosanilinverbindungen scheinen mit schwefliger Säure dieselbe Verbindung zu geben, wie das Rosanilin und Aldehyd allein. Schweflige Säure wirkt auf diese Verbindung nicht ein, ebenso wenig wie auf Anilinblau.

*Toluidin, schweflige Säure* und *Bittermandelöl* geben $S\Theta_2.2C_7H_9N.2C_7H_6\Theta$. Aus Aethylanilin, Diäthylanilin, Chinolin und Oenanthol oder Benzaldehyd und schwefliger Säure erhält man keine krystallisirten Verbindungen. Das Coniin giebt mit schwefliger Säure anscheinend monokline Prismen, löslich in warmem Wasser, unlöslich in Aether, welche sich aber nicht mit Aldehyden verbinden, sondern wie Coniin und Aethylanilin Difenamide zu bilden scheinen. Vielleicht verhält sich das Toluylendiamin auch so.

*Schwefligsaures Anilin* und *Acroleïn* wirken in ätherischer Lösung sehr heftig auf einander ein, *Aceton* statt Acroleïn angewandt, giebt eine krystallisirte Verbindung. Phenol löst sich in wässrigem schwefligsauren Anilin, giebt aber so wenig wie Campher eine Verbindung mit ihm.

Der Verf. erwähnt ferner noch folgende Umsetzung:

$$\underset{\text{Boranilid}}{2(B_2\Theta_3.C_6H_7N)} + \underset{\text{Aldehyd}}{2C_nH_m\Theta} = \underset{\text{Difenamid}}{N_2\begin{cases}2C_nH_m\\2C_6H_5\end{cases}} + 4BH\Theta_2.$$

Das Difenamid kann durch Aether von der Borsäure getrennt werden.

# Untersuchungen über die Aether der Kieselsäure.

Von C. Friedel und J. M. Crafts.[1])

(Ann. chim. phys. [4]. 9, 5.)

## *I. Derivate des Kieselsäure-Aethyläthers.*

1. *Dichlorhydrin des Kieselsäure-Aethers,* $\left.\begin{matrix}Si\\ 2(\text{Ꞓ}_2H_5)\\ Cl_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$ wird erhalten durch Erhitzen von 1 Mol. Kieselsäure-Aether mit 1 Mol. Chlorsilicium oder von 2 Mol. des früher beschriebenen Monochlorhydrins, mit 1 Mol. Chlorsilicium. Die Bildung erfolgt etwas schwieriger als die des Monochlorhydrins, man muss länger erhitzen und die gebildeten Producte durch zahlreiche fractionirte Destillationen unter sorgfältigem Abhalten von Feuchtigkeit trennen. Es gleicht in seinen Eigenschaften sehr dem Monochlorhydrin, siedet zwischen 136 und 138° und hat bei 0° das spec. Gew. 1,144. Dampfdichte gefunden 6,76, berechnet 6,545.

2. *Trichlorhydrin* $\left.\begin{matrix}Si\\ \text{Ꞓ}_2H_5\\ Cl_3\end{matrix}\right\}\Theta$ wurde durch langes Erhitzen des Di- oder Monochlorhydrins oder des Kieselsäure-Aethers mit einem Ueberschuss von Chlorsilicium erhalten und durch oft wiederholte fractionirte Destillation gereinigt. Siedepunct 104°, spec. Gew. = 1,291 bei 0°, Dampfdichte gef. 6,378, ber. 6,216.

3. *Kieselsäure-Diäthyldiamyläther* $Si(\text{Ꞓ}_2H_5)_2(\text{Ꞓ}_5H_{11})_2\Theta_4$ wurde auf ähnliche Weise, wie der früher beschriebene Triäthylamyläther, durch Erhitzen des Dichlorhydrins mit der geeigneten Quantität Amylalkohol dargestellt. Er gleicht in seinen Eigenschaften sehr dem Triäthylamyläther. Siedep. 245—250°, spec. Gew. bei 0° = 0,915.

4. *Kieselsäure-Aethyltriamyläther* $Si(\text{Ꞓ}_2H_5)(\text{Ꞓ}_5H_{11})_3\Theta_4$ wurde aus dem Trichlorhydrin auf dieselbe Weise erhalten und gleicht in seinen Eigenschaften den beiden andern Aethern. Siedep. 280—285°, spec. Gew. bei 0° = 0,913.

5. *Polykieselsäure-Aethyläther.* Die Verf. haben schon früher beobachtet, dass bei der Darstellung von Kieselsäure-Aether mit nicht absolut wasserfreiem Alkohol eine beträchtliche Quantität höher siedender Producte entstehen, welche den *Dikieselsäure-Hexäthyläther* $\left.\begin{matrix}Si_2\\ 6(\text{Ꞓ}_2H_5)\end{matrix}\right\}\Theta_7$ enthalten. Dieser Aether ist eine ölige, angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 233—234° ohne Zersetzung siedet und das spec. Gew. 1,0196 bei 0° und 1,0019 bei 19,2° hat. Dampfdichte gefunden = 12,025, berechnet 11,86. Die Darstellung von

---

1) Die Verf. beschreiben im Zusammenhange alle ihre Versuche über diesen Gegenstand Wir übergehen das aus früheren Mittheilungen bereits Bekannte (s. diese Zeitschr. 1863, 235 und N. F. 1, 430) und theilen nur die neuen oder früher nur oberflächlich beschriebenen Thatsachen mit. F.

Ebelmen's Dikieselsäure-Diäthyläther gelang trotz sehr zahlreicher Versuche nicht.

*II. Derivate des Kieselsäure-Methyläthers.*

1. *Monochlorhydrin* $Si(CH_3)_3ClO_3$ wurde durch einstündiges Erhitzen von 3 Mol. Kieselsäure-Methyläther mit 1 Mol. Chlorsilicium in zugeschmolzenen Röhren auf 150° erhalten. Aetherisch riechende Flüssigkeit, brennt mit grüngeränderter Flamme unter Verbreitung weisser Dämpfe von Kieselsäure. Siedep. 114,5—115,5°, spec. Gew. bei 0° = 1,1954, Dampfdichte gefunden 5,578, berechnet 5,42. Durch Feuchtigkeit wird es leicht zersetzt und liefert mit Holzgeist wieder Kieselsäure-Methyläther.

2. *Dichlorhydrin* $Si(CH_3)_2Cl_2O_2$ wurde durch einstündiges Erhitzen von 2 Mol. des Monochlorhydrins mit 1 Mol. Chlorsilicium auf 160° erhalten. Gleicht in seinen Eigenschaften dem Monochlorhydrin, Siedep. 98—103°, spec. Gew. bei 0° = 1,2595, Dampfdichte gefunden 5,66, berechnet 5,57.

3. *Trichlorhydrin* $Si(CH_3)Cl_3O$. 1 Mol. Chlorsilicium wurde mit 3 Mol. des Dichlorhydrins 12 Stunden auf 220° erhitzt. Die Bildung des Trichlorhydrins erfolgt viel schwieriger, als die der beiden vorigen Verbindungen und selbst nach diesem langen Erhitzen war noch unverändertes Chlorsilicium vorhanden. Siedep. 82—86°, Dampfdichte gefunden 5,66, berechnet 5,73.

4. *Kieselsäure-Aethyltrimethyläther* $Si(C_2H_5)(CH_3)_3O_4$ entsteht als Hauptproduct, wenn man das Monochlorhydrin des Methyläthers bei gewöhnlicher Temperatur mit einem geringen Ueberschuss von Aethylalkohol behandelt. Siedepunct 133—135°, spec. Gewicht bei bei 0° = 1,023. Gleichzeitig entsteht unter Abscheidung von Methylalkohol der früher schon beschriebene *Dimethyldiäthyläther*. Der letztere Aether entsteht überhaupt auserordentlich leicht, sowohl bei der Einwirkung von Holzgeist auf Kieselsäure-Aethyläther, als auch von Aethylalkohol auf das Dichlorhydrin des Methyläthers. Er siedet bei 143—146° und hat bei 0° das spec. Gew. 1,004. Dampfdichte gefunden 6,178, berechnet 6,233.

5. *Kieselsäure-Triäthylmethyläther* $Si(CH_3)(C_2H_5)_3O_4$ wurde durch Einwirkung des Monochlorhydrins des Athyläthers auf Methylalkohol zugleich mit etwas des Dimethyläthers erhalten. Siedep. 155—157°, spec. Gew. bei 0° = 0,989.

6. *Kieselsäure-Dimethyldiamyläther* $Si(CH_3)_2(C_5H_{11})_2O_4$ entstand bei der Einwirkung des Monochlorhydrins des Methyläthers auf $^2/_3$ seines Gewichtes Amylalkohol. Siedep. 225—235°.

*III. Einwirkung von Anhydriden auf Kieselsäureäther.*

Bei der Einwirkung von Chloracetyl auf Kieselsäureäther entsteht, wie bereits früher erwähnt, keine Acetylverbindung, sondern das Chlorhydrin des Aethyläthers und Essigäther. Erhitzt man aber 25 Grm. Kieselsäureäther mit 13 Grm. Essigsäureanhydrid 14 Stun-

den lang auf 180°, so bildet sich neben Essigäther eine gewisse Quantität von *Acetylkieselsäureäther* $Si(C_2H_5)_3(C_2H_3O)O_4$, welche bei ungefähr 190° siedet, angenehm schwach nach Essigsäure riecht, unter Verbreitung von Kieselsäure-Dämpfen brennt und beim Verseifen mit Kali essigsaures Kali bildet. — Erhitzt man 3 Grm. geschmolzener Borsäure mit 28 Grm. Kieselsäureäther 12 Stunden auf 240°, so entsteht kein Bor-Kieselsäure-Aether, sondern als Hauptproduct Borsäure-Aether $Bo(C_2H_5)_3O_3$.

---

## Beiträge zur Geschichte der Phosphorverbindungen des Zinks.

Von B. Renault.

(Ann. chim. phys. [4]. 9, 162.)

1. *Compactes Phosphür* $Zn_3P$. Ein Gemenge von 1 Aeq. phosphorsaurer Magnesia $2(MgO)HOPO_5$, 2 Aeq. künstlichem Schwefelzink und 7 Aeq. Kohle wurde in einer mit Thon beschlagenen Retorte bis zur beginnenden Weissgluth erhitzt und das flüchtige Phosphür in einem kleinen, am Rande des Ofens befindlichen, rothglühenden, irdenen Gefäss aufgefangen. Es ist bleigrau, behält seine Farbe an der Luft, verliert aber den Glanz. Das spec. Gewicht ist bei 14° = 4,21, der Schmelzpunct liegt höher als der des Zinks; bei einer Temperatur, bei der Glas anfängt weich zu werden, ballt es sich zusammen und verflüchtigt sich schon etwas über seinem Schmelzpuncte. In Stücken wird es von Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure unter Entwicklung von gasförmigen, bei Annäherung eines 30° warmen Körpers sich entzündenden Phorsphorwasserstoff angegriffen, gepulvert entwickelt es mit denselben Säuren selbst entzündliches Gas. Verdünnte Salpetersäure erzeugt ebenfalls selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff, concentrirte oxydirt den Phosphor vollständig zu Phosphorsäure. Mit Schwefelmetallen, die mehr oder weniger leicht ihren Schwefel abgeben, wie z. B. mit Bleiglanz erhitzt, wird das Zinkphosphür vollständig zersetzt unter Bildung von Schwefelzink, metallischem Blei und Phosphor, welcher abdestillirt. Schwefelkohlenstoff verwandelt es gleichfalls in Schwefelzink. Beim Vermischen des feinen Pulvers mit Salpeter oder chlorsaurem Kali detonirt es schwach.

2. *Krystallisirtes Phosphür* $Zn_3P$. Fängt man bei der Bereitung des obigen Phosphürs die Dämpfe in einem beträchtlich grösseren und tiefer im Ofen stehenden doppelten Tiegel auf, so erhält man das Phosphür in zahlreichen feinen verfilzten Nadeln mit schwachem Metallglanz. In diesem Zustande ist es leichter veränderlich, als in compactem, schon an der Luft riecht es nach Phosphorwasserstoff und

Säuren greifen es viel lebhafter an. Beim Uebergiessen mit Salpetersäure ist die Oxydation so heftig, dass Entzündung eintreten kann.

3. *Krystallisirtes Phosphür* $Zn_2P$ bildet sich zuweilen gleichzeitig mit der vorigen Verbindung in glänzenderen und viel weniger veränderlichen Krystallgruppen. An der Luft bleibt es unverändert und wird von heisser Salpetersäure nur langsam gelöst.

4. *Rothe krystallisirte Phosphüre.* Wenn man ein Phosphat, Schwefelzink und Kohle zusammen erhitzt, bildet sich häufig, wenn das Condensationsgefäss eine gewisse Capacität hat, zugleich mit den vorigen Phosphüren eine rothe Verbindung, die sich stets an der Aussenseite der andern befindet. Bisweilen bemerkt man quer durch das Condensationsgefäss hindurch mehr oder weniger dicke, aus der Vereinigung einer Menge verfilzter Nadeln gebildete Scheidewände, welche nach dem Ofen zu ein metallisches Aussehen, nach der andern Seite hin eine Farbe haben, die vom blassen Orangegelb bis zum Zinnoberroth variirt. Erhitzt man diesen letzteren Körper, so entzündet er sich, brennt mit einer der des Phosphors ähnlichen Flamme und hinterlässt phosphorsaures Zink. Man erhält es leicht von schön rother Farbe, wenn man in einem Strome von völlig trocknem Wasserstoff Phosphordämpfe über roth glühendes Zink oder Zinkoxyd leitet. Sobald die Phosphordämpfe das Zinkoxyd erreichen, entzündet sich dieses, wobei Glasröhren leicht zerspringen. Zu gleicher Zeit entsteht eine in ausserordentlich feinen, glänzenden, metallischen Nadeln krystallisirende Verbindung, die mit Ausnahme der Farbe dasselbe Aussehen wie die rothe Verbindung hat. Erhitzt man die rothe Verbindung in einer zugeschmolzenen Röhre, so wird sie dunkler; war sie blass orange, so wird sie zuerst roth, dann schwarz; hört man mit Erhitzen auf, so wird sie wieder roth und behält diese Farbe. Bei Rothglühhitze findet allmälige Zersetzung statt, indem unter Verflüchtigung von Phosphor sich eine viel blasser rothe Verbindung bildet, aus der Ammoniak eine gewisse Menge von phosphorsaurem Zink auszieht. In Salzsäure oder Schwefelsäure löst sich die rothe Verbinbung in der Kälte nicht, beim Erwärmen langsam und die Lösung scheidet nachher aus Sublimatlösung Calomel ab. Warme Salpetersäure oxydirt sie langsam. Die Zusammensetzung wurde bei einer Probe der Formel $Zn_5P_5O_4$, bei einer andern, der Formel $ZnPO$ entsprechend gefunden. Die oben erwähnte metallische Verbindung, welche sich beim Ueberleiten von Phosphordämpfen über Zink neben der rothen bildet, hatte die Zusammensetzung $Zn_7P_7O_5$. — Beim Behandeln eines Gemenges dieser beiden Verbindungen mit kalter Salzsäure blieb als Rückstand ein rothes Phosphür von der Zusammensetzung $Zn_3P_2$.

5. *Amorphes gelbes Phosphür* $ZnP_3$. Löst man eine ansehnliche Menge des Phosphürs $Zn_3P$ in verdünnter Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure, so bleibt ein gelber amorpher Rückstand, der ein neues ausserordentlich leicht entzündliches Phosphür ist. In Berührung mit concentrirter Salpetersäure gebracht, tritt Explosion

ein. Mit pulverisirtem chlorsaurem Kali gemischt, detonirt es beim leisesten Schlag mit der grössten Heftigkeit. Es ist unlöslich in verdünnten Säuren.

Das Cadmium zeigt in seinen Verbindungen mit dem Phosphor grosse Analogie mit dem Zink. Der Verf. hat die Phosphüre $Cd_3P$ und $CdP_3$ bereits erhalten.

---

## Electrolytische Untersuchungen.

Von A. Brester Zz.

(Archives Néerlandaises 1, 296.)

Der Verf. beweist zuerst die Nichtexistenz eines electrolytischen activen Wasserstoffs dadurch, dass er zeigt, dass sowohl der durch Einwirkung von Zn oder Fe auf verdünnte Schwefelsäure, als auch der durch Zersetzen des Wasserdampfes durch glühendes Eisen dargestellte Wasserstoff wohl eine Lösung von $AgN\Theta_3$, aber nicht von $Ag_2S\Theta_4$ reduciren, und dass electrolytisch dargestellter Wasserstoff sich genau ebenso verhält. Er bestätigt die Beobachtung Osann's, dass der Wasserstoff, den man erhält, wenn man eine wässrige Lösung von grade destillirter Nordhäuser Schwefelsäure der Electrolyse unterwirft, im $Ag_2S\Theta_4$ einen schwarzen Niederschlag entstehen lässt, der aber aus Schwefelsilber und nicht aus metallischem Silber besteht. Eine Platinretode, unmittelbar nachdem sie zur Electrolyse verdünnter $S\Theta_4H_2$ gedient, in $Ag_2S\Theta_4$ gebracht, reducirt *zuweilen* das Salz, gewöhnlich aber nicht.

Dann unterwirft er verschiedene Substanzen der Electrolyse.

1. Wenn Salpetersäure kein Gas an der Oberfläche der negativen Electrode von Platin oder Kohle entwickelt, wird die Säure zu $NH_3$ reducirt. Derselbe Strom, der an einer Platin- oder Kohlekathode in concentrirter Salpetersäure kein Gas entwickelt, scheidet eine geringe Menge davon ab, wenn man die Kathode von passivem Eisen nimmt.

2. Wenn man bei der Electrolyse der $N\Theta_3H$ als Anode einen Platindrath, als Kathode einen Silberdrath nimmt, und diese in der Flüssigkeit sich berühren lässt, und darauf von einander trennt, so wird der Platindrath braun an der Stelle, wo er durch den Silberdrath berührt wurde. Dieselbe Erscheinung zeigt sich bei der Electrolyse concentrirter Schwefelsäure, jedoch nicht in rother rauchender Salpetersäure, schwefelsaurem und salpetersaurem Kalium, Chlorwasserstoffsäure, Phosphorsäure und verdünnter Schwefelsäure. Von demselben Puncte der Anode, der beim Berühren mit der Kathode braun geworden, geht auch häufig die Gasentwicklung aus, die sich von da auch über die ganze Oberfläche der Anode verbreitet, gewöhnlich nachdem der braune Fleck sich gezeigt. Eine solche Anode von Platin, welche

einmal die Eigenschaft erlangt hat, sich braun zu färben in dem Augenblicke, in dem man den Strom schliesst, behält diese Eigenschaft bei, selbst wenn man die Kathode 5 oder 6 Mal hintereinander aus der Flüssigkeit herauszieht und wieder hineintaucht.

3. Bei der Electrolyse rother rauchender Salpetersäure wird am positivem Pol alle $N\Theta_2$ in $N\Theta_3H$ oxydirt, während am negativen Pol alle $N\Theta_3H$ zu $NH_3$ reducirt wird.

4. Bei der Electrolyse des geschmolzenen Aetzkalis genügt schon eine Batterie von 6 Bunsen'schen Elementen, um an der Oberfläche der Kathode eine Lichterscheinung auftreten zu lassen, die höchstwahrscheinlich von der Verbrennung abgeschiedenen Kaliums herrührt. Nimmt man bei der Electrolyse des geschmolzenen Aetzkalis eine Anode von Platin, Silber oder Kupfer, so löst sich diese in dem geschmolzenen Kali, und die genannten Metalle werden von Neuem an der Retode abgeschieden. Die Electrolyse dieses Körpers ist überhaupt von vielen secundären Erscheinungen begleitet. Aber auch ohne Electrloyse löst sich eine ziemlich grosse Menge Silber in geschmolzenem Alkali. (Vergl. Meunier, d. Z. N. F. 1, 492. — H.)

5. Die Electrolyse des geschmolzenen Aetznatrons verläuft analog der Electrolyse des Aetzkalis.

6. Bei der Electrolyse des geschmolzenen schwefelsauren Natriums zwischen zwei Platinelectroden, scheidet sich Natrium am negativen Pol ab und vereinigt sich mit dem Platin der Kathode.

7. Bei der Electrolyse des geschmolzenen chlorsauren Kaliums zwischen Platinelectroden scheidet sich vom negativen Pol Kalium, das sich mit dem Platin vereinigt, ab, während am positiven Pol ein Gemenge von Cl und $\Theta$ frei wird. Der Sauerstoff hat einen Ozongeruch und lässt dicke weisse Dämpfe entstehen, wenn man ihn mit Wasser in Berührung bringt.

8. Zersetzt man concentrirte Ameisensäure zwischen zwei Platin*platten* als Electroden eines Stromes von 6 Bunsen'schen Elementen, so scheidet sich am positiven Pol ein Gemenge von 2 Vol. Kohlensäure und 1 Vol. Sauerstoff, nimmt man Platin*dräthe* als Electroden, so besteht das Gemenge aus 4 Vol. Kohlensäure und 1 Vol. Sauerstoff. Bei dieser Electrolyse nimmt das an der Kathode entwickelte Gasgemenge viel weniger als den doppelten Raum des an der Anode entwickelten Gases ein.

9. Die Glieder der Fettsäurereihe leiten den Strom desto schlechter, je kohlenstoffhaltiger sie sind. 6 Bunsen'sche Elemente entwickeln in verdünnter Essigsäure an der Platinanode reinen $\Theta$. Concentrirte Essigsäure, Buttersäure, Valeriansäure leiten den Strom einer solchen Batterie nur sehr schwach. Geschmolzene Palmitin- und Stearinsäure isoliren vollkommen den Strom einer Batterie von 8 Bunsen'schen Elementen.

10. Die geschmolzene Benzoësäure leitet den Strom von 8 Bunsen'schen Elementen nicht. In einer kalt gesättigten Lösung Benzoësäure in Wasser entwickelt ein Strom von 6 Bunsen'schen Elementen

nur H und $\Theta$ in äquivalenten Mengen. Nimmt man als negative Electrode hierbei einen Platindraht, so überzieht sich dieser manchmal mit einer schwarzen Haut, die am Lichte verschwindet.

11. Bei der Electrolyse einer gesättigten wässrigen Zimmtlösung entwickeln sich an der Anode $\Theta$ und $C\Theta_2$, deren Volum 3 Mal so gross ist, als das an der Kathode entwickelte Gas. Ausserdem scheiden sich noch Krystalle von Zimmtsäure an der Platinanode ab.

12. Bei der Electrolyse der verdünnten Milchsäure erhält man an der Anode 1 Vol. $C\Theta_2$ auf 4 Vol. Sauerstoff, die an der Kathode entwickelte Gasmenge hat ein 7 Mal grösseres Volumen.

13. Bei der Electrolyse der Oxalsäurelösung entwickelt sich an der Kathode genau 2 Mal so viel Gas, als an der Anode. Das letztere besteht aus 2 Vol. $C\Theta_2$ und 1 Vol. $\Theta$.

14. Aus einer gesättigten Weinsäurelösung entwickeln 7 Bunsen'sche Elemente nur äquivalente Mengen $\Theta$ und H. Während der Electrolyse bedeckt sich die Platinplatte am negativen Pole mit einem schwarzen Anflug, der sich in Säuren nicht löst, aber am Lichte verschwindet, und den der Verf. für Platinwasserstoff hält.

15. Bei der Electrolyse eines Salzes obengenannter Säuren erhält man am positiven Pole im Allgemeinen Producte, die verschieden sind von den bei der Electrolyse der reinen Säure erhaltenen. Bei der Electrolyse des ameisensauren Natriums bekommt man am positiven Pole nur $C\Theta_2$. Um beide Electroden bildet sich während der Electrolyse ein leichter rothbrauner Niederschlag. Eine wässrige Lösung von valeriansaurem Kalium liefert an der Anode ein Gasgemenge von 52,91 Vol. $C\Theta_2$, 37,37 Vol. Butylen, 1,71 Vol. $\Theta$. Bei der Electrolyse des geschmolzenen palmitinsauren Natriums durch einen Strom von 5 Bunsen'schen Elementen entwickelt sich Gas an jeder der beiden Platinelectroden. Zugleich verbindet sich das ausgeschiedene Na mit dem negativen Platindraht. Dasselbe geschieht bei der Electrolyse geschmolzener Natronseife. Bei der Electrolyse einer gesättigten und neutralen Lösung von benzoësaurem Kalium scheidet sich Benzoësäure und $\Theta$ am positiven Pole, H am negativen Pole ab. Der entwickelte $\Theta$ beträgt etwas weniger als die Hälfte des Volums des entwickelten Wasserstoffs. Zimmtsaures Kalium wird in Lösung zersetzt in Zimmtsäure $KH\Theta$, $\Theta$ und H. Ein Theil der abgeschiedenen Zimmtsäure wird durch den $\Theta$ zu Bittermandelöl und Kohlensäure oxydirt. Bei der Electrolyse des gelösten milchsauren Kaliums scheidet sich an der Anode nicht ganz $1/2$ Volum des Gases an der Kathode aus. An der Anode wurden auf 86 Vol. $C\Theta_2$ 4 Vol. $\Theta$ ausgeschieden. Während der Electrolyse des milchsauren Kaliums bildet sich Aldehydharz. Aus einer gesättigten Lösung von äpfelsaurem Kalium wird an der Anode $2/9$ des Volums von dem an der Kathode ausgeschiedenen Gase entwickelt. 33,5 Vol. des an der Anode entwickelten Gases besteht aus 32 Vol. $C\Theta_2$ und 1,5 Vol. eines mit heller glänzender Flamme brennenden Gases. Ausser Aepfelsäure scheidet sich am positiven Pole noch eine andere flüchtige Säure aus. Die Lösung von äpfelsaurem

Kalium färbt sich während der Electrolyse hell gelb und wird nach 8 Tagen ohne weitere Einwirkung des Stromes rothbraun.

16. Die Leitungsfähigheit einer Zuckerlösung von 1,13 spec. Gew. ist ungefähr 39 Mal geringer als die Leitungsfähigkeit der Schwefelsäure von 1,24 spec. Gew. Bei der Electrolyse des Zuckerwassers nähert sich das Verhältniss von dem an der Kathode entwickelten Gasvolum zu dem an der Anode entwickelten, um so mehr den Zahlen 2 : 1, je grösser die Stromintensität ist. Im Anfange der Electrolyse befindet sich unter den ausgeschiedenen Gasen keine $CO_2$, nach 48 Stunden beträgt die Menge derselben jedoch 6,6 %. Wendet man Platindräthe als Electroden an, so wird die Zuckerlösung durch den electrischen Strom in eine saure, stark reducirende Flüssigkeit verwandelt, die durch neutrales essigsaures Blei gefällt wird. Wenn man diese Lösung im Wasserbade destillirt, so geht eine klare saure Flüssigkeit über, die stark reducirend wirkt, weder Essigsäure noch Ameisensäure enthält und durch essigsaures Blei nicht gefällt wird. Durch Verlängerung der Dauer der Electrolyse wird die gebildete Flüssigkeit zersetzt und oxydirt. Wenn man als Anode einen Eisendrath nimmt, so entwickelt sich nur Gas an der Kathode, während an der Anode sich ein grüner flockiger Körper ausscheidet, der an der Luft sich sofort in eine schwache Säure und Eisenoxydhydrat zersetzt. Nimmt man einen Kupferdraht, so erhält man einen blassgrünen, wenig beständigen Körper. Ein Zinkdrath bedeckt sich mit einem weissen flockigen Körper, der, nachdem er gewaschen und getrocknet ist, aus Zinkoxydhydrat besteht.

17. In den wässrigen Lösungen der Stärke, des Dextrins und des Gummi arabicums bedeckt sich eine Anode von Eisendrath mit einem grünen flockigen Eisenoxydulsalz, das an der Luft sich in Eisenoxyd und freie Säure verändert. So lange wie der grüne Körper in der Stärkelösung unverändert bleibt, reducirt diese die ammoniakalische Kupferlösung nicht, sie thut das aber, wenn der grüne Körper eine rothe Farbe angenommen hat. Eine Stärkelösung, welche zwischen zwei Platinelectroden den Strom einer Bunsen'schen Batterie von 6 Elementen leitet, bleibt noch nach 5 Tagen neutral und verwandelt sich nicht in Zucker.

18. Collodium leitet den Strom von 8 Bunsen'schen Elementen sehr schlecht, giebt aber an der Kathode eine geringe Menge Gas, wenn man die beiden Electroden einander sehr nähert. Die Platinanode bedeckt sich mit einer gelatinösen, farblosen durchscheinenden Substanz, die, getrocknet, wie Schiessbaumwolle verbrennt.

---

# Ueber die Gruppe des Indigblaus.

Von A. Baeyer und C. A Knop.

(Ann. Ch. Pharm. 140, 1.)

Einige Theile dieser Arbeit sind bereits in dieser Zeitschrift N. F. 1, 273 und 2, 226 mitgetheilt worden. Die Verf. nennen die dort Hydrindinsäure genannte Säure jetzt Dioxindol und geben einigen ihrer Salze andere Formeln, daher wir diese hier aufführen: $C_{16}H_{12}Ba''N_2O_4 + 4H_2O$; $C_8H_6AgNO_2$ entsteht als weisser, krystallinischer Niederschlag aus dem Natronsalz mit salpetersaurem Silber bei Ammoniakzusatz; $C_{16}H_{11}Ag_3N_2O_4 + 5H_2O$ entsteht aus einer Dioxindollösung mit salpetersaurem Silber und Ammoniak beim Fällen mit Alkohol; $C_8H_5Pb''NO_2 + 2H_2O$; $C_8H_6NaNO_2 + 2H_2O$. — . $C_8H_6BrNO_2$ ist in Wasser und Alkohol löslich und schmilzt unter Violettfärbung bei 165⁰; $C_8H_5Br_2NO_2$ löst sich in Wasser nur schwer, leichter in Alkohol und in Kalilauge mit rother Farbe, schmilzt unter Bräunung bei 170⁰. Die entsprechenden Chlorverbindungen sind sehr zersetzbar.

*Nitrosodioxindol* $C_8H_6(NO)NO_2$. Durch Salpetersäure oder salpetrige Säure in wässriger oder alkoholischer Lösung zersetzt sich Dioxindol und giebt, ebenso wie Isatin, aber in grösserer Menge *Benzoëäther* und andere Verbindungen. Sättigt man 10 Thl. wasserfreien Alkohol mit salpetriger Säure und giebt die Lösung von 1 Thl. in wenig Alkohol gelösten Dioxindols und dann 5 Thl. kohlensaures Kalium hinzu und schüttelt bis die Masse schwach roth wird, erwärmt, wenn die Färbung nicht eintritt und wäscht dann die Masse mit Alkohol aus, löst in Wasser und fällt mit Salzsäure, so entsteht das Nitrosodioxindol. Durch mehrmaliges Lösen in Kalilauge, Behandeln mit Thierkohle und Fällen mit Salzsäure wird es rein erhalten. Es bildet eine gelbliche, aus Nadeln bestehende Masse, schmilzt bei 300—310⁰ und verflüchtigt sich bei 340⁰. Es ist in Wasser schwer löslich. Durch salpetrige Säure wird es zersetzt. Mit alkoholischem Ammoniak gekocht wird es nicht, wie Dioxindol, violettroth. Durch weitere Einwirkung von Salpetersäure konnte *nicht* Nitrodioxindol erhalten werden.

*Nitrosodioxindolammoniak* $C_8H_5(NH_4)(NO)NO_2 + \frac{1}{2}H_2O$ bildet weisse, seidenglänzende Blättchen. Es entsteht beim Vermischen von verdünntem Ammoniak und Nitrosodioxindol. Es ist schwer löslich in Wasser und verliert schon bei 70⁰ Ammoniak. *Nitrosodioxindolbaryt* $C_8H_4Ba(NO)NO_2$ wird beim Fällen der wässrigen Lösung des Nitrosodioxindols mit Chlorbaryum als weisser, aus mikroskopischen Rhomben bestehender Niederschlag erhalten, in kochendem Wasser ist er löslich. *Nitrosodioxindolsilber* $C_8H_4Ag_2(NO)NO_2$ bildet sich durch Fällen des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silber als gelblicher Niederschlag.

*Bromnitrosodioxindol* $C_8H_4Br_2(NO)NO_2 + 3H_2O$. Bromwasser verursacht in der wässrigen Lösung des Nitrosodioxindol einen Niederschlag dieser Bromverbindung. Sie ist in Wasser schwer, in Alkohol leichter löslich und krystallisirt aus letzterem in farblosen prismatischen Nadelbüscheln. Aus seiner Lösung in Kali fällt es Salzsäure in weissen Flocken. Salpetersäure (1,2 spec. Gew.) wirkt nicht darauf ein, rauchende Salpetersäure löst es nur, ebenso verhält sich Schwefelsäure; Wasser fällt es aus dieser Lösung. In Salzsäure ist es unlöslich. Mit alkoholischem Ammoniak giebt es keine Färbung. Es schmilzt bei 275° und verflüchtigt sich, höher erhitzt, in weissen Blättchen. Sein Krystallwasser verliert es bei 140°.

*Azodioxindol* $C_8H_6N_2O_2$. Nitrosodioxindol wird mit 6 Thl. Eisenvitriol, überschüssiger Kalilauge und ziemlich viel Wasser kurze Zeit gekocht und die vom Eisenoxyd abfiltrirte Flüssigkeit mit Salzsäure gefällt. Das Azodioxindol scheidet sich dann in farblosen prismatischen Nadeln ab, die in Wasser und kaltem Alkohol schwer löslich, in kochendem Wasser leicht löslich sind und durch Lösen in Kalilauge und Fällen mit Salzsäure, in der sie unlöslich sind, gereinigt werden können. Die Verbindung ist in starker Schwefelsäure löslich und giebt mit alkoholischem Ammoniak keine Färbung. Mit Bromwasser giebt sie eine Bromverbindung. Sie schmilzt bei 300°, verflüchtigt sich schon bei 260° in quadratischen Tafeln. *Azodioxindolsilber* $C_8H_4Ag_2N_2O_2$ wird durch Zusatz von Ammoniak zu einer wässrigen Lösung des Azodioxindols, die mit salpetersaurem Silber vermischt ist, als weisser krystallinischer Niederschlag erhalten.

*Azoxindol* $C_8H_6N_2O + \frac{1}{2}H_2O$ entsteht bei Behandlung von Nitrosodioxindol mit Natriumamalgam und wenig Wasser und Zersetzung des zuerst entstandenen weissen Niederschlags von Azoxindolnatron mit Salzsäure. Es bildet einen weissen, in Wasser schwer, in Alkohol leichter löslichen, nicht krystallinischen weissen Niederschlag, der aus Alkohol in Würfeln krystallisirt. Die Verbindung verflüchtigt sich, ohne zu schmelzen, bei 220°. *Azoxindolbaryt* $C_{16}H_{10}BaN_4O_2$ wird erhalten durch Vermischen einer heissen wässrigen Lösung des Azoxindols mit Chlorbaryum und etwas Ammoniak. Er bildet einen weissen lockern Niederschlag, der hornartig eintrocknet.

*Oxindol* $C_8H_7NO$. Dioxindol giebt in *saurer* Lösung mit Zinn und Salzsäure oder besser Natriumamalgam als Endproduct Oxindol. Zu seiner Darstellung kann man einfacher Isatin mit Natriumamalgam in Dioxindol überführen, dann die Lösung so verdünnen, dass auf 100 Thl. Wasser 1 Thl. Isatin kommt, damit nicht Verharzung eintritt, dann mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure ansäuern, das Gefäss mit der Flüssigkeit in kochendes Wasser stellen und Natriumamalgam eintragen und die Flüssigkeit sauer halten. Färbt sich die Lösung auch beim Alkalischwerden nicht dunkler und giebt ein ätherischer Auszug derselben gleich Nadeln beim Verdunsten, so ist die Umsetzung vollendet. Dann stumpft man mit Soda ab, dampft bis zur Abscheidung von Oeltropfen ein und lässt 24 Stunden stehen,

giesst darauf die Mutterlauge von den Oxindolnadeln ab und dampft sie weiter ein. Die Nadeln werden aus Wasser umkrystallisirt, sie schmelzen bei 120° und erstarren bei 110°. Die Verbindung ist unzersetzt flüchtig und oxydirt sich an der Luft zu Dioxindol. Sie ist löslich in Alkohol und Aether. Mit Kali giebt Oxindol eine krystallinische Verbindung, mit Baryt-, Kupfer- und basisch-essigsaurem Blei-Salz Niederschläge. Salpetersaures Silber giebt beim Kochen langsam einen Silberspiegel. Oxindol färbt sich nicht mit alkoholischem Ammoniak.

*Oxindolsilber* $C_8H_6AgNO$ erhält man durch vorsichtiges Zusetzen von Ammoniak zu einer kalten gesättigten Lösung des Oxindols, gemischt mit salpetersaurem Silber. Das Salz bildet einen lockern, weissen Niederschlag, der körnig wird. Feuchtes Oxindolsilber giebt bei 70—80° kein Bittermandelöl. *Salzsaures Oxindol* $C_8H_7NO.HCl$ entsteht, wenn man in gleichen Theilen Salzsäure und Wasser Oxindol löst. Die Verbindung bildet zerfliessliche Nadeln. *Bromoxindol* $C_8H_6BrNO$. Bromwasser scheidet aus einer gesättigten Oxindollösung federförmige Krystalle aus, die bei 176° schmelzen und in Kalilauge löslich sind. *Tribromoxindol* $C_8H_4Br_3NO + 2H_2O$ entsteht beim Eingiessen von Brom in eine wässrige Oxindollösung und Entfernen des überschüssigen Broms durch Erwärmen. Es krystallisirt in blass violetten, federförmigen Krystallen, ist auch unverändert löslich in Kalilauge und durch Salzsäure daraus abscheidbar. Bei 155° wird es braun und zersetzt sich bei 270°. Sein Wasser entweicht bei 130°.

*Nitrosooxindol* $C_8H_6(NO)NO$ entsteht durch Einleiten von salpetriger Säure in eine 1 proc. wässrige Oxindollösung, bis die Lösung beim Reiben mit einem Glasstabe Krystalle absetzt. Die Flüssigkeit erstarrt dann bald zu goldgelben Nadeln, die in Wasser schwer, leicht in Alkohol löslich sind. Die Lösung in Kali ist dunkel rothbraun, Salzsäure fällt aus ihr die Verbindung unverändert. Beim Erhitzen scheint sich sehr leicht Nitrobenzol abzuscheiden. *Nitrosooxindolsilber* $C_8H_5Ag(NO)NO$ wird erhalten beim Zusatz von sehr verdünntem Ammoniak zu einer Lösung von salpetersaurem Silber und dem Nitrosooxindol bis kein Niederschlag mehr entsteht. Derselbe ist flockig, orangefarben und trocknet zu einem ziegelrothen Pulver ein, das beim Erhitzen verpufft. *Bromnitrosooxindol* $C_8H_5Br(NO)NO$ entsteht bei Zusatz von Bromwasser zu einer kalten Nitrosooxindollösung und scheidet sich in hellgelben, glänzenden, prismatischen Nadeln ab. Diese sind schwer in Wasser, leicht in kochendem Alkohol und Kalilauge löslich. Sie zersetzen sich bei 240°. *Tribromnitrosooxindol* $C_8H_3Br_3(NO)NO$. Die vorhergehende Verbindung giebt mit Brom beim Erwärmen röthlichgelbe Flitter des Tribromids. Sie sind unlöslich in Wasser, löslich in Kalilauge und kochendem Alkohol, aus dem sie in schmutzig violetten Nadeln krystallisiren. Sie schmelzen bei 162° und verflüchtigen sich bei 190° in langen rothen Nadeln. Diese Verbindung und das Tribromoxindol gaben bei der Analyse einen zu hohen Gehalt an Wasserstoff (1,99 statt 0,75). *Salzsaures Amidooxindol* $C_8H_6(NH_2)NOHCl$ bildet sich bei der Behandlung von Nitrosooxindol mit Zinn

und Salzsäure. Man entfernt das Zinn mit Schwefelwasserstoff und lässt das salzsaure Salz über Schwefelsäure eindampfem. Es bildet farblose Warzen. Das Salz wird von Wasser zersetzt unter Abscheidung eines rothen Harzes, das in Alkohol löslich ist. Bei 80° verliert die Verbindung Salzsäure, bei 170° tritt vollständige Zersetzung ein. Reducirt man das Nitrosooxindol durch Erwärmen mit Eisenvitriol und nicht zu viel Kalilauge, so erhält man einen metallischgrünen Farbstoff.

---

## Einwirkung von Brom auf Anilin

Von Aug. Kekulé.

Bei Einwirkung von Jod auf Anilin entsteht bekanntlich leicht Monojodanilin; durch Behandeln von Anilin mit Chlor oder Brom hatte man dagegen seither nur Trichloranilin und Tribromanilin erhalten, und es geht sogar wie ein Dogma durch die chemische Literatur, dass bei diesen Reactionen einzig und direct die dreifach-substituirten Derivate des Anilins erzeugt würden.

Das Monochloranilin und das Monobromanilin waren ursprünglich durch Zersetzung der entsprechenden Substitutionsproducte des Isatins dargestellt worden; später lernte man sie dadurch bereiten, dass man erst Substitutiosproducte von Aniliden darstellte und diese dann durch Alkalien zerlegte; man fand dann weiter, dass die Nitroderivate des Chlorbenzols und des Brombenzols dieselben Modificationen des Chloranilins und des Bromanilins zu liefern im Stande sind.

Da zudem das Monochloranilin und das Monobromanilin leicht in Octaëdern krystallisiren, während das Monojodanilin niemals in Octaëdern erhalten wird, so waren manche Chemiker geneigt, dem letzteren eine ganz andere Constitution zuzuschreiben, als dem Chlor- oder Bromanilin (vergl. Hofmann, diese Zeitschr. 1864, 283).

Es schien mir von Wichtigkeit nachzuweisen, nicht nur dass das Jodanilin ein wahres Substitutionsproduct, sondern auch, dass es das dem gewöhnlichen Monochloranilin und Monobromanilin entsprechende Substitutionsderivat des Anilins ist.

Ich habe deshalb zunächst das durch Einwirkung von Jod und Jodsäure auf Benzol entstehende Jodbenzol nitrirt und das so erhaltene Jodbenzol in Jodanilin übergeführt. Das so dargestellte Jodanilin ist identisch mit dem durch substituirende Einwirkung von Jod auf Anilin entstehenden Product; es schmilzt bei 60°. Diese Thatsache ergänzt eine Angabe von Griess (diese Zeitschr. N. F. 2, 217), die mir erst bekannt wurde, nachdem die erwähnten Versuche bereits angestellt waren, und nach welcher das aus nitrirten Aniliden dargestellte Nitroanilin (wenn man es est in Diazonitrobenzol überführt, dieses durch Jodwasserstoff zersetzt und das gebildete Jodnitrobenzol, welches

Griess als identisch mit dem von mir dargestellten Nitrobenzol erkannte, dann reducirt) ein Jodanilin zu erzeugen im Stande ist, welches mit dem durch Einwirkung von Jod auf Anilin bereiteten Jodanilin identisch ist.[1])

Ich habe es weiter für nöthig gehalten durch Einwirkung von Brom auf Anilin selbst Monobromanilin darzustellen, um die Identität des so dargestellten Productes mit dem seither nur indirect gewonnenen, gewöhnlichen Monobromanilin nachzuweisen. Der Versuch hatte für mich auch deshalb Interesse, weil es mir darauf ankam nachzuweisen, dass das in Amidobenzol (Anilin) eintretende Brom denselben Ort aufsucht, den es dann einnimmt, wenn es in Anilide eintritt, und auch denselben relativen Ort, den die Nitrogruppe erfüllt, wenn sie in Brombenzol eintritt.

Der einfachste Versuch zeigt leicht, dass das Tribromanilin nicht das directe Product der Einwirkung von Brom auf Anilin ist; aber es ist nichtsdestoweniger schwer die anfangs erzeugten, an Brom ärmeren Substitutionsderivate des Anilins abzuscheiden.

Ich glaube eine genauere Beschreibung der Versuche hier unterlassen zu dürfen und will nur erwähnen, dass ich das Brom entweder in Dampfform und mit Luft gemengt auf reines Anilin einwirken liess, oder dass ich einer Lösung von Anilin in reinem Benzol (welches bekanntlich von Brom nur langsam angegriffen wird) eine Lösung von Brom in Benzol allmälig zufügte. In beiden Fällen entsteht, neben bromwasserstoffsaurem Anilin, ein Gemenge von *Monobromanilin, Bibromanilin* und *Tribromanilin.*

Das so gebildete Monobromanilin ist identisch mit dem gewöhnlichen Monobromanilin; es krystallisirt in Octaëdern und schmilzt bei 57,5⁰. Das Bibromanilin ist ebenfalls identisch mit dem aus Bibromisatin oder aus nitrirtem Bibrombenzol entstehenden Bibromanilin; es schmilzt bei 79,5⁰. Ueber das Tribromanilin sind keine weitern Angaben nöthig, da dieser Körper schon seit lange auf diesem Wege erhalten worden ist.

Ich will hier noch einer Erfahrung Erwähnung thun, die ich bis jetzt nicht weiter verfolgt habe. Wird dem Producte der Einwirkung von Bromdampf auf Anilin (einer breiigen, braunvioletten Masse) zunächst durch Wasser das meiste bromwasserstoffsaure Anilin entzogen und das Ungelöste dann in der Kälte mit Salzsäure von 1,1 spec. Gew. behandelt, so erhält man eine tiefrothe Lösung, aus welcher Ammoniak ein Oel abscheidet, welches wesentlich aus Anilin und Monobromaniln besteht. Destillirt man dieses Gemenge in einem Strom von Wasserdampf, so geht anfangs reines Anilin über, die späteren

---

1) Ich will bei der Gelegenheit erwähnen, dass aus gewöhnlichem Jodanilin, wenn man es zunächst in salpetersaures Diazojodbenzol überführt und dieses dann durch Jodwasserstoffsäure zersetzt, ein Bijodbenzol erhalten wird, das identisch ist mit dem Bijodbenzol, welches ich früher durch Einwirkung von Jod und Jodsäure auf Benzol erhalten hatte. Schmelzpunct 128⁰.

Antheile enthalten Monobromanilin und selbst Bibromanilin, die letzten Destillate erstarren krystallinisch. Nimmt man die Destillation ohne Wasserdampf vor, so destillirt anfangs ebenfalls Anilin ab, dann tritt plötzlich heftiges Schäumen ein und der Retorteninhalt verwandelt sich in eine tiefblaue harzartige Masse. Dieselbe Erscheinung zeigt sich, wenn das mit Wasserdampf abdestillirte Gemenge von Anilin und Bromanilin einer nochmaligen Destillation unterworfen wird. Die so erzeugte blaue Masse enthält einen wahren Farbstoff, den ich indessen bis jezt nicht in einer Form abscheiden konnte, die zu weiterer Untersuchung aufgemuntert hätte. Ich habe mich noch durch besondere Versuche davon überzeugt, dass auch beim Erhitzen eines Gemenges von Anilin mit reinem Bromanilin oder Jodanilin zuletzt ein tiefblau gefärbtes Harz gebildet wird.

Die Bromderivate des Benzols sind übrigens nicht die einzigen Producte, die bei der Behandlung von Anilin mit dampfförmigem Brom auftreten. Kocht man nämlich den oben erwähnten, in Salzsäure von 1,1 sp. Gew. unlöslichen Rückstand wiederholt mit verdünnter Salzsäure aus, so setzten die ersten Abkochungen, die stets tiefroth gefärbt sind, beim Erkalten schwach gefärbte Krystallisationen ab, die wesentlich aus salzsaurem Bibromanilin bestehen. Die späteren Auszüge liefern kleine, tiefblaue Nadeln, die aus viel siedendem Wasser umkrystallisirt werden können und dann prachtvoll stahlblaue Nadeln darstellen. Diese Krystalle sind nichts Anderes als das salzsaure Salz derselben gelben Base, die Griess und Martius (d. Zeitschr. N. F. 2, 132) vor Kurzem beschrieben und als *Amidodiphenylimid* $C_{12}H_{11}N_3$ bezeichnet haben. Was die Constitution dieser Base angeht, so werde ich darauf in einer der folgenden Mittheilungen näher eingehen; ich bezeichne sie einstweilen als *Amido-azobenzol.*

Es ist schwer sich von der Bildung des Amido-azobenzols bei Einwirkung von Brom auf Anilin Rechenschaft zu geben. Ich vermuthe, dass zunächst, vielleicht unter Mitwirkung von Wasser, eine Diazoverbindung erzeugt wird, die dann in den Bedingungen des Versuchs nothwendig in Amido-azobenzol übergehen muss.

---

# Beziehung zwischen den Diazoverbindungen und den Azoverbindungen, und Umwandlung des Diazoamidobenzols in Amido-azobenzol.

Von Aug. Kekulé.

Meine Ansichten über die Constitution des Azobenzols und verwandter Körper sind vor einiger Zeit schon von meinem Assistenten Herrn Dr. Glaser (diese Zeitschr. N. F. 2, 308) veröffentlicht worden, und es ist daher unnöthig hier ausführlicher auf diesen Gegen-

stand einzugehen. Vergleicht man die rationelle Formel des Azobenzols mit der im vorhergehenden Abschnitt mitgetheilten Formel des Diazobenzol-bromids oder entsprechender Verbindungen:

Azobenzol . . . $(\text{Є}_6H_5)-N=N-(\text{Є}_6H_5)$
Diazobenzol-bromid $(\text{Є}_6H_5)-N=N-Br$;

so sieht man leicht, dass beide Formeln einen gemeinschaftlichen Theil enthalten, nämlich: $(\text{Є}_6H_5)-, N=N-$

Das Azobenzol könnte als die Phenolverbindung derselben Gruppe angesehen werden, deren Bromid das Diazobenzol-bromid ist und vielleicht werden schon begonnene Versuche es möglich machen aus dem Diazobenzol-bromid, oder aus entsprechenden Verbindungen, in das Azobenzol überzugehen, oder umgekehrt.

Das Diazo-amidobenzol ist isomer mit der von Griess und Martius untersuchten und als Amido-diphenylimid bezeichneten Base, von der ich in einem der vorhergehenden Abschnitte (S. 689) zeigte, dass sie auch durch Einwirkung von Brom auf Anilin gebildet wird. Diese gelbe Base kann, ihrem ganzen Verhalten nach als ein Mon-amidoderivat des Azobenzols angesehen werden, eine Ansicht, die Griess und Martius bereits ausgesprochen haben.[1]) Ihre Beziehung zum Diazo-amidobenzol erhellt dann aus folgenden Formeln:

Diazo-amidobenzol $\text{Є}_6H_5-N=N-NH(\text{Є}_6H_5)$
Amido-ázobenzol $\text{Є}_6H_5-N=N-\text{Є}_6H_4(NH_2)$

In beiden Körpern ist die den Diazoderivaten und den Azoderivaten gemeinsame Gruppe: $\text{Є}_6H_5-N=N-$ mit einem Rest von gleicher Zusammensetzung vereinigt $(\text{Є}_6H_6N)$, aber im Amido-azobenzol steht die Stickstoffgruppe $N_2$ mit diesem Rest durch eine Kohlenstoffverwandtschaft in Verbindung, während in dem Diazo-amidobenzol der Zusammenhang durch ein drittes Stickstoffatom vermittelt wird.

Man wird bemerken, dass die Formel, die ich für das Amidoazobenzol gebrauche, mit der Ansicht zusammenfällt, die Fittig (Ann. Ch. Pharm. 124, 248) und später Erlenmeyer (d. Zeitschr. 1863, 680) über die Constitution der Diazo-amidoverbindungen ausgesprochen hatten. Dass diese Formel mit dem Gesammtverhalten der Diazoamidoverbindungen im Widerspruche steht, hat Griess (Ann. Ch. Pharm. 131, 99) bereits gezeigt; sie kommt in der That nicht dem Diazo-amidobenzol, sondern dem mit ihm isomeren Amido-azobenzol zu.

Die eben entwickelten Ansichten liessen es wahrscheinlich erschei-

---

1) Dass ich den Namen Amido-diphenylimid durch Amido-azobenzol ersetze, hat seinen Grund darin, dass ich das Azobenzol nicht für ein Diphenylderivat, für Diphenylimid, ansehen kann, wie Griess und Martius es thun. Das Azobenzol enthält entschieden zwei selbständige und nur durch Stickstoff zusammengehaltene Kohlenstoffgruppen; im Diphenylimid dagegen müsste, wie im Diphenyl selbst, eine complicirtere Kohlenstoffgruppe enthalten sein, welche aus zwei Benzolresten entstanden ist, die durch Kohlenstoffaffinitäten zusammengehalten werden.

nen, dass das Diazo-amidobenzol in geeigneten Bedingungen in Amido-azobenzol würde übergehen können, und ich habe denn auch gefunden, dass diese Umwandlung leicht und vollständig erfolgt, wenn man Diazo-amidobenzol in alkoholischer Lösung mit salzsaurem Anilin einige Zeit sich selbst überlässt. Die Reaction kann durch folgende Formelgleichung ausgedrückt werden:

$$\underset{\text{Diazo-amidobenzol}}{C_{12}H_{11}N_3} + C_6H_7N.HCl = \underset{\text{Amido-azobenzol}}{C_{12}H_{11}N_3} + C_6H_7N.HCl$$

Diese Gleichung scheint freilich auf den ersten Blick sehr wenig zu sagen, um so weniger, da auf beiden Seiten salzsaures Anilin fungirt; sie giebt über den Mechanismus der Umwandlung keinerlei Aufschluss, aber sie ist nichtsdestoweniger ein wahrer Ausdruck der Thatsache, und sie zeigt grade desshalb, dass empirische Zersetzungsgleichungen, die nur die entstehenden Producte mit den angewandten Materialien in Gleichung setzen, verhältnissmässig wenig Werth haben.

Der Mechanismus dieser Metamorphose, die zur Noth als moleculare Umlagerung aufgefasst werden könnte — (eine Reaction, die nach meiner Ansicht so gut wie nie vorkommt, insofern fast alle sogenannte moleculare Umlagerungen auf doppelte Zersetzung zurückgeführt werden können) — ist offenbar folgender. Der im Diazo-amidobenzol durch Vermittlung des Stickstoffs gebundene Anilinrest: $NH.C_6H_5$ wird durch das einwirkende Anilinsalz verdrängt; ein gleich zusammengesetzter Anilinrest tritt jetzt durch Vermittlung des Kohlenstoffs mit den zwei Stickstoffatomen in Bindung:

Diazo-amidobenzol $C_6H_5-N=N-NH.C_6H_5 + C_6H_5.NH_2HCl$ giebt:
Amido-azobenzol $C_6H_5-N=N-C_6H_4.NH_2 + C_6H_5.NH_2.HCl$.

Da bei der Umwandlung des Diazo-amidobenzols in Amido-azobenzol stets eine dem verbrauchten Anilinsalz gleich grosse Menge von Anilinsalz wieder in Freiheit gesetzt wird, so ist es einleuchtend, dass eine verhältnissmässig kleine Menge von salzsaurem Anilin eine grosse Menge von Diazo-amidobenzol in Amido-azobenzol umzuwandeln im Stande ist, was denn auch durch den Versuch Bestätigung findet. Das Anilinsalz wirkt gewissermassen, wenn man sich dieses Ausdruckes bedienen will, als Ferment.

Wird reines Diazo-amidobenzol mit salzsaurem Anilin in alkoholischer Lösung sich selbst überlassen, so ist die Umwandlung meist in zwei Tagen beendigt. Andere Anilinsalze wirken wie das salzsaure Salz; aber die Reaction ist weniger rein; auch freies Anilin bringt die Umwandlung hervor, aber langsamer und mit gleichzeitiger Bildung harzartiger Producte. Da nun bei allen Zersetzungen des Diazo-amidobenzols Anilin in Freiheit gesetzt wird, so erklärt es sich leicht, dass stets mehr oder weniger Amido-azobenzol auftritt. Auch die von Griess und Martius angewandte Darstellungsmethode lässt sich offenbar auf dieselbe Reaction zurückführen. Die etwas höhere Temperatur ist es nicht, welche die Bildung des Amido-azobenzols statt

des Diazo-amidobenzols veranlasst; die gelbe Base entsteht durch Einwirkung von schon gebildetem Diazo-amidobenzol auf das noch vorhandene, oder auf das durch Zersetzung des Diazo-amidobenzols entstehende Anilin, und man erhält in der That wenig Amido-azobenzol, wenn man die nach Griess und Martius dargestellte alkoholische Lösung direct mit Salzsäure versetzt und weiter verarbeitet; man erhält bessere Ausbeute, wenn man vor der Verarbeitung bis zum folgenden oder nächstfolgenden Tage wartet. Das von Griess und Martius als Nebenproduct beobachtete Phenol dagegen entsteht durch die, grade bei höherer Temperatur rascher verlaufende Zersetzung des Diazo-amidobenzols.

Die Umwandlung des Diazo-amidobenzols in das isomere Amido-azobenzol erfolgt so leicht, dass bei jeder Darstellung von Diazo-amidobenzol etwas Amido-azobenzol gebildet wird.

Ich bin im Augenblicke damit beschäftigt mit dem Amido-azobenzol homologe Basen darzustellen. Man sieht nämlich leicht, dass die im Vorhergehenden angegebene Bildungsweise des Amido-azobenzols zahlreiche entsprechende, und so zu sagen demselben Typus zugehörige Basen wahrscheinlich erscheinen lässt. Man kann in einer Diazo-amidoverbindung den einen oder den andern Bestandtheil nach Willkür wechseln und dann durch Einwirkung eines entsprechenden Amidoderivats eine dem Amido-azobenzol ähnliche Verbindung darstellen.

Aus der eben beschriebenen Umwandlung des Diazo-amidobenzols in Amido-azobenzol kann mit Sicherheit geschlossen werden, dass zwischen beiden Verbindungen eine einfache Beziehung stattfindet. Der Zusammenhang der Diazoverbindungen mit den Azoverbindungen ist nichtsdestoweniger noch immer nicht bestimmt dargethan. Obgleich nämlich der als Amido-azobenzol beschriebene Körper, seinem ganzen Verhalten nach, als Amidoderivat des Azobenzols angesehen werden kann, so ist immerhin nicht mit Sicherheit festgestellt, dass ihm wirklich diese Constitution zukommt. Es könnte dies auf zweierlei Weise bewiesen werden.

Man könnte zunächst aus dem Azobenzol das Mononitro-azobenzol darstellen, und dieses durch Reductionsmittel in Monoamido-azobenzol umwandeln, wie dies Griess und Martius bereits angedeutet haben. Ich habe in dieser Richtung Versuche angestellt, bin aber bis jetzt nicht zu befriedigenden Resultaten gelangt. Der ganze Weg der Beweisführung hat übrigens etwas Unsicheres, insofern das aus Azobenzol darstellbare Amido-azobenzol möglicherweise mit der oben als Amido-azobenzol bezeichneten gelben Base nur isomer, aber nicht identisch ist.

Ein zweiter Weg scheint mir entscheidender. Wenn es nämlich gelingt das Amido-azobenzol durch geeignete Behandlung in das ihm entsprechende Azobenzol überzuführen, so ist keine Complication durch etwaige Bildung einer isomeren Substanz zu befürchten. Ich habe nun bereits gefunden, dass das Amido-azobenzol, wenn es in alko-

holischer Lösung mit salpetriger Säure behandelt wird, eine (oder vielleicht zwei) Diazoverbindung erzeugt, die beim Kochen mit absolutem Alkohol Zersetzung erleidet. Das entstehende Zersetzungsproduct sollte Azobenzol sein; und ich habe in der That aus diesem Zersetzungsproduct einen Körper abscheiden können, der mit dem Azobenzol grosse Aehnlichkeit zeigt, und mit dessen Reindarstellung ich im Augenblicke beschäftigt bin.

---

## Ueber Phenol-disulfosäure.

Von Aug. Kekulé.

In seinen bewundernswürdigen Untersuchungen über die Diazoverbindungen beschreibt Griess (Ann. Ch. Pharm. 127, 69) ein durch Einwirkung von Schwefelsäure auf schwefelsaures Diazobenzol entstehendes Zersetzungsproduct, die Disulfophenylensäure. Aus den Analysen eines prachtvoll krystallisirenden Barytsalzes leitet er die Formel ab:

$$C_6H_6Ba_2S_2O_8 + 3\frac{1}{2}H_2O.$$

Die Analyse des Silbersalzes führt zu der Formel:

$$C_6H_4Ag_2S_2O_7.$$

Er meint, die Disulfophenylensäure könne als Vereinigung des hypothetischen Kohlenwasserstoffs, Phenylen ($C_6H_4$), mit 2 Molecülen Schwefelsäure betrachtet werden:

$$C_6H_4.S_2H_4O_8.$$

Er fügt bei, die Säure zeige die seltene Eigenschaft in verschiedenen Basicitätszuständen auftreten zu können, ähnlich wie die Phosphorsäure und die Terebinsäure; das Silbersalz entspreche einer zweibasischen Säure: $C_6H_4.S_2H_2O_7$, die verschiedenen Baryum- und Bleisalze dagegen einer vierbasischen Säure: $C_6H_4.S_2H_4O_8$.

Die Existenz einer Säure von der Zusammensetzung der Griess'schen Formeln schien mir von theoretischem Gesichtspuncte aus zweifelhaft. Meine Ansichten über die Constitution der Diazoverbindungen führten mich zu der Vermuthung, dass bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Diazobenzol ein Sulfoderivat des Phenols entstehen müsse. Da nun die von Griess analysirte Silberverbindung die Zusammensetzung des Silbersalzes der Phenoldisulfosäure besitzt, so glaubte ich die Disulfophenylensäure als das Disulfoderivat des Phenols, als Phenol-disulfosäure, ansehen zu dürfen.

Zur experimentellen Prüfung dieser Ansicht habe ich zunächst, in Gemeinschaft mit Herrn Leverkus, durch die Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Phenol die Phenoldisulfosäure darge-

stellt. Ich habe die so dargestellte Säure dann mit dem Körper verglichen, welcher, nach der von Griess angegebenen Methode, durch Einwirkung von Schwefelsäure auf schwefelsaures Diazobenzol gebildet wird. Beide Sulfosäuren haben sich als vollständig identisch erwiesen.

Das phenol-disulfosaure Baryum bildet grosse, prachtvoll ausgebildete Prismen, die ihr Krystallwasser bei 160° verlieren. Zahlreiche Analysen des aus Phenol und des aus Diazobenzol dargestellten Salzes führen genau zu der Formel: $\text{Є}_6H_4BaS_2\Theta_7 + 4H_2\Theta$. Für das Silbersalz bestätigte sich die von Griess aufgestellte Formel: $\text{Є}_6H_4Ag_2S_2\Theta_7$. Das prachtvoll krystallisirte Kalisalz hat die Formel: $\text{Є}_6H_4K_2S_2\Theta_7 + H_2\Theta$.

Ich habe mich mit einer genaueren Untersuchung der Salze der Phenoldisufosäure für den Augenblick nicht aufhalten wollen, um so weniger da Griess über einige derselben genauere Angaben in Aussicht gestellt hat.

Die Phenol-disulfosäure steht zur Phenol-monosulfosäure in derselben Beziehung, wie das Monobromphenol zum Bibromphenol u. s. w. Beide Sulfosäuren können durch folgende rationelle Formeln ausgedrückt werden:

$$\text{Є}_6H_4\begin{cases}S\Theta_3H\\ \Theta H\end{cases} \qquad \text{Є}_6H_3\begin{cases}S\Theta_3H\\ S\Theta_3H\\ \Theta H\end{cases}$$

Phenol-sulfosäure    Phenol-disulfosäure.

Als Phenol-sulfosäure ist unstreitig der Körper aufzufassen, den man jetzt gewöhnlich als Phenylschwefelsäure bezeichnet, und den man für den sauren Schwefelsäureäther des Phenylalkohols ansieht. Dass die Sulfogruppe ($S\Theta_3H$) nicht den Wasserstoff des Wasserrestes ($\Theta H$) ersetzt, dass sie vielmehr in den Kohlenstoffkern $\text{Є}_6H_5$ eingetreten ist, ergiebt sich, wie ich später zeigen werde, aus verschiedenen Reactionen der Phenolsulfosäure. Es ergiebt sich auch schon aus der Existenz der Phenol-disulfosäure, die offenbar aus vorher erzeugter Phenolmonosulfosäure gebildet wird, und die entschieden nicht als Sulfophenylschwefelsäure angesehen werden kann, insofern, wie Zervas (Ann. Ch. Pharm. 103, 342) gezeigt hat, aus Anisol eine Disulfosäure erhalten wird, die zur Phenol-disulfosäure genau in derselben Beziehung steht wie das Anisol selbst zum Phenol.

In ganz ähnlicher Weise muss auch der bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Anilin entstehende Körper, den man jetzt als Sulfanilidsäure bezeichnet, und für die, den Amidsäuren analoge Anilidsäure der Schwefelsäure hält, als Sulfoderivat des Anilins, d. h. als Anilin-sulfosäure oder Amido-benzol-sulfosäure aufgefasst werden u. s. w. Die wahre Sulfanilidsäure ist bis jetzt nicht bekannt, wenn nicht vielleicht der Thiobenzolsäure und der ihr analogen Thiotoluolsäure diese Constitution zukommt (Hilkenkamp, Ann. Ch. Pharm. 95, 86).

Wenn die Ansichten, die ich früher über die Constitution der aromatischen Substanzen veröffentlicht habe, richtig sind, so müssten

sechs verschiedene Modificationen der Phenol-disulfosäure existiren. Eine derselben ist wohl die Substanz, welche Duppa (Ann. Ch. Pharm. 103, 346) durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Salicylsäure dargestellt hat.

---

## Ueber Reduction von Nitrokörpern durch Zinn und Salzsäure.

Von Aug. Kekulé.

Bekanntlich hat Roussin (Jahresb. 1861, 637 u. 643) zuerst ein Gemenge von Zinn und Salzsäure zur Reduction von Nitrokörpern in Anwendung gebracht. Er führte auf diese Weise das Nitronaphtalin in Naphtalidin über, und er zeigte ausserdem, dass die Pikrinsäure bei Behandlung mit demselben Reductionsgemische eine tief eingreifende Reduction erfährt. Bald nachher wandte Scheurer-Kestner (Jahresb. 1862, 694) dasselbe Reductionsverfahren zur Darstellung von Anilin an. In neuerer Zeit hat Beilstein (Ann. Ch. Pharm. 130, 242) wiederholt auf die Vortheile dieser Reductionsmethode aufmerksam gemacht und dabei besonders hervorgehoben, „dass ein Gemenge von Zinn und Salzsäure stets in der Weise einwirkt, das sämmtliches $N\Theta_2$ durch die äquivalente Menge $NH_2$ vertreten wird."

Da ich in der letzten Zeit häufig Gelegenheit hatte diese Methode der Reduction in Anwendung zu bringen, so will ich hier einige Erfahrungen und Versuchsresultate mittheilen. Ich habe dabei nicht die Absicht practische Vorschriften zur Reduction dieses oder jenes Nitrokörpers zu geben — (die Wahl des zur Reduction jedes einzelnen Nitrokörpers geeignetsten Reductionsverfahrens bleibt zweckmässig der Erfahrung und Geschicklichkeit des Einzelnen überlassen) — es kommt mir einzig darauf an, einzelne Puncte aufzuklären, die mir für die Theorie der Reduction durch Zinn und Salzsäure von Wichtigkeit scheinen.

Die von Beilstein gegebenen Vorschriften wenden stets eine solche Menge von Zinn an, dass bei vollständiger Reduction des angewandten Nitrokörpers Zinnchlorür gebildet werden kann. Nun ist zwar ein Ueberschuss von Zinn entschieden zweckmässig, namentlich wenn die zu reducirende Substanz allmälig in das Reductionsgemisch eingetragen wird; aber es ist für die Theorie der Methode gewiss wichtig zu wissen, dass die Reaction bis zur Bildung von Zinnchlorid gehen kann, und dass selbst fertig gebildetes Zinnchlorür, bei Anwesenheit von Salzsäure, auf viele Nitrokörper reducirend einwirkt. Fügt man z. B. zu Nitrobenzol eine salzsaure Lösung von Zinnchlorür, so tritt nach wenigen Augenblicken heftige Reaction ein, und das Nitrobenzol wird unter starker Erhitzung zu Anilin reducirt.

Was nun weiter die Frage angeht, auf die Beilstein besonders Gewicht legt, die nämlich, dass stets sämmtliches $N\Theta_2$ durch die

äquivalente Menge $NH_2$ ersetzt werde, so ist dabei wesentlich die Natur des angewandten Lösungsmittels, und die Löslichkeit oder Unlöslichkeit des zu reducirenden Nitrokörpers und des bei unvollständiger Reduction entstehenden Zwischenproductes zu berücksichtigen. Wird Zinn und wässrige Salzsäure angewandt, und ist der zu reducirende Körper in wässriger Salzsäure unlöslich, das bei halber Reduction entstehende Zwischenproduct dagegen löslich, so wird ein Theil des angewandten Nitrokörpers in das letztmögliche Reductionsproduct umgewandelt, während der etwa überschüssig angewandte Nitrokörper unangegriffen bleibt. Bringt man z. B. Binitrobenzol mit wässriger Salzsäure und wenig Zinn zusammen, so entsteht, neben Zinnchlorid, nur Diamidobenzol (Phenylendiamin), und es bleibt viel Binitrobenzol unangegriffen. Es hat dies seinen Grund, wie schon erwähnt, darin, dass das Binitrobenzol in wässriger Salzsäure unlöslich ist, während das durch halbe Reduction entstehende Zwischenproduct gelöst wird; das letztere wird dann, weil in Lösung, leichter angegriffen als der ungelöste Binitrokörper weiter reducirt.

Bringt man Binitrobenzol, Zinn und wässrige Salzsäure in den Verhältnissen zusammen, dass geradeauf Zinnchlorür und Paranitroanilin entstehen könnte, so wird Zinnchlorid und Paraphenylendiamin gebildet. Fehlt es an Zinn, so entsteht doch nur Paraphenylendiamin, und das Product enthält kein Para-nitranilin.

Wird dagegen statt wässriger Salzsäure eine alkoholische Lösung von Salzsäure angewandt; löst man z. B. Binitrobenzol in Alkohol, setzt man die zur halben Reduction und für Bildung von Zinnchlorid berechnete Menge von Zinn zu und leitet man dann Salzsäuregas ein, so entsteht Para-nitroanilin. In diesen Bedingungen kann also, weil das zu reducirende Material in Lösung ist, das durch halbe Reduction entstehende Zwischenproduct erhalten werden.

Zahlreiche, in meinem Laboratorium ausgeführte Versuche haben gezeigt, dass das Verfahren der Reduction mit Zinn und wässriger Salzsäure zur Darstellung der letzten Reductionsproducte ungemein geeignet ist. Ob dasselbe Verfahren, bei geeigneter Wahl des Lösungsmittels, zur Darstellung von Producten unvollständiger Reduction zweckmässig ist, müssen weitere Erfahrungen lehren. Der Theorie nach sollte es in manchen Fällen besondere Vorzüge darbieten, insofern es ein genaues Abwiegen des Reductionsmittels möglich macht.

---

# Untersuchungen über einige Derivate der Zimmtsäure.

Von Dr. C. Glaser.

Durch Substitution von einem oder mehreren Atomen Wasserstoff in Benzol durch *einatomige* Alkoholradicale entstehen die dem Benzol homologen Kohlenwasserstoffe. Das *Styrol* kann man sich als, durch

Eintritt des *dreiatomigen* Radicals, Vinyl $C_2\overset{'''}{H}_3$, in den Benzolrest $C_6\overset{'}{H}_5$ entstanden, denken und ihm die Formel

$$\underset{\text{Styrol}}{C_8H_8} = \underset{\text{Phenyl-vinyl}}{C_6H_5.C_2H_3}$$

geben. Durch Einführung des Radicals, Carbonyl, in das Benzol und die ihm homologen Kohlenwasserstoffe hat Kekulé die schöne Synthese der Benzoësäure und ihrer Homologen ausgeführt. Swarts (†) hat auf ähnliche Weise aus Monobromstyrol, Natrium und Kohlensäure *Zimmtsäure* erhalten. Dieselbe lässt sich nach dieser Bildungsweise und mehreren Eigenschaften, die sie mit den Gliedern der Oelsäurereihe theilt, als *Phenylacrylsäure* $C_6H_5.C_3H_3O_2$ ansehen, und durch die folgende aufgelöste Formel repräsentiren[1]:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ C = \\ | \\ COOH \end{array}$$ [2]

Die Untersuchungen Erlenmeyer's und A. Schmitt's haben uns mit zwei Derivaten der Zimmtsäure bekannt gemacht, die durch Addition von Wasserstoff und Brom aus derselben entstehen, nämlich

1) Die hier gebrauchte Formel für die Zimmtsäure ist eine der von Erlenmeyer vorgeschlagenen (Ann. Ch. Pharm. 137, 351 oder diese Zeitschr. N. F. 2, 209); die Benützung der Anschauungsweise Kekulé's musste nothwendig dazu führen. Erlenmeyer hält die von mir gebrauchte Formel für weniger wahrscheinlich, weil sie *freie Affinitäten* annimmt. Ueber die allgemeine Zulässigkeit dieser Annahme bei chemischen Verbindungen hat sich kürzlich Lothar Meyer (Ann. Ch. Pharm. 139, 282) ausgesprochen. Ich habe für den speciellen Fall noch Folgendes hinzuzufügen. Nimmt man zur Erklärung der wasserstoffärmeren Seitenkette der Zimmtsäure eine Bindung zweier Kohlenstoffatome durch je zwei ihrer 4 Affinitäten an, wie es die Formel Erlenmeyer's ausspricht:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH \\ | \\ COOH \end{array}$$

so müsste durch die festere Bindung auch eine grössere Widerstandsfähigkeit bedingt sein. Dem ist aber in Wirklichkeit nicht so. Zimmtsäure wird durch Wärme und Oxydationsmittel leichter zersetzt als die Hydrozimmtsäure. Die Annahme von Lücken in der Phenylacrylsäure, wie in der Oelsäurereihe überhaupt, geben die ungezwungenste Erklärung für die Additionsfähigkeit mit $H_2$ und $Br_2$ und vielleicht auch für das häufige Auftreten von Polymerie bei den Gliedern dieser Reihe (Styrol, Distyrol, Metastyrol. — Akrolein und seine Polymere).

2) Diese ebenfalls von Erlenmeyer zuerst gebrauchte Schreibweise ist eine getreue Wiedergebung von Kekulé's graphischen Formeln, die den Vorzug hat mit gewöhnlichen Lettern sich drucken zu lassen.

der *Hydrozimmtsäure* und der *Bibromzimmtsäure.* Dieselben wären als *Phenylpropionsäure* und Phenylbibrompropionsäure zu bezeichnen und es kämen denselben folgende Formeln zu:

| Phenylpropionsäure | Phenylbibrompropionsäure. |
|---|---|
| $C_6H_5$ | $C_6H_5$ |
| $CH_2$ | $CH_2$ |
| $CH_2$ | $CBr_2$ |
| $COOH$ | $COOH$ |

Da bei einem so einfach constituirten Körper, wie dem Toluol durch blosse Temperaturveränderung die Einwirkung des Chlors eine andere wird und dadurch zwei isomere Körper erhalten werden, die in ihrem chemischen Verhalten so verschieden sind wie das *Bromtoluol* und *Benzylbromid*, so glaubte ich annehmen zu dürfen, dass dasselbe Halogen unter veränderten Bedingungen auch in der *Phenylpropionsäure* an verschiedenen Stellen substituiren würde, und ich hoffte namentlich in der Kälte eine schwerer zersetzbare *Chlorphenylpropionsäure*, bei erhöhter Temperatur dagegen eine leichten Austausch des substituirten Elements zeigende *Phenylchlorpropionsäure* zu erhalten. Meine Versuche haben diese Voraussetzung nicht bestätigt und ich erhielt bei gewöhnlicher Temperatur und bei 160° durch Einwirkung von Chlor auf Hydrozimmtsäure dieselbe schwer zersetzbare Chlorhydrozimmtsäure.

*Brom* zeigt dagegen unter veränderten Temperaturverhältnissen verschiedene Einwirkung, wenn auch nicht in der erwarteten Weise. Die auf 160° erhitzte Hydrozimmtsäure wird durch Bromdämpfe in *Zimmtsäure* umgewandelt nach der Gleichung:

$$C_9H_{10}O_2 + 2Br = C_9H_8O_2 + 2BrH.$$

Wirkt dagegen dieselbe Menge Brom bei gewöhnlicher Temperatur auf Hydrozimmtsäure, so entsteht die

*Monogebromte Hydrozimmtsäure* $C_9H_9BrO_2$. Dieselbe ist in Wasser schwer, in wässrigem Weingeist leichter löslich und krystallisirt daraus in, der Benzoësäure ähnlichen, platten Nadeln. Sie schmilzt bei 135° C. und destillirt bei 30—34 Mm. Druck bei 250° unzersetzt. Von den Salzen dieser Säure krystallisirt am besten das Barytsalz in kleinen Prismen; das Silbersalz konnte nicht krystallisirt erhalten werden; es erleidet, mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 150° erhitzt, noch keine Zersetzung. Bei 170—180° tritt dagegen eine complicirtere Zersetzung unter Bildung von Bromsilber ein, die ich aber noch nicht weiter verfolgen konnte.

Durch Einwirkung von 2 Molecülen Brom auf die Hydrozimmtsäure oder durch Einwirkung von einem Molecül auf die vorige Säure bildet sich die mit der *Bibromzimmtsäure* isomere *Bigebromte Hydrozimmtsäure.*

*Bigebromte Hydrozimmtsäure* $C_9H_8Br_2O_2$. Die frisch bereitete

oder aus ihren Salzen abgeschiedene Säure ist ein gelblich gefärbtes Oel, das nach einiger Zeit zu einer schmierigen, krystallinischen Masse erstarrt. Sie löst sich leicht in Alkohol und wird durch Wasser als Oel wieder daraus gefällt. Beim Kochen mit Wasser zerlegt sich die Säure in Kohlensäure und einen gebromten Kohlenwasserstoff, daneben scheiden sich nach dem Erkalten Oeltropfen einer Säure aus; eine ähnliche Zerlegung findet durch Zusatz einer Lösung von salpetersaurem Silber zur alkoholischen Lösung der Säure statt; nach wenigen Augenblicken scheidet sich Bromsilber ab. Mit alkoholischer Kalilösung zersetzt sich die Säure unter Abscheidung von Bromkalium; in Lösung ist das Kalisalz einer öligen Bromzimmtsäure.

Mit der eben beschriebenen Säure ist isomer und zeigte analoges chemisches Verhalten die durch Addition von Brom zu Zimmtsäure entstehende *Bibromzimmtsäure* $\text{Є}_9H_8Br_2\Theta_2$; dieselbe ist von A. Schmitt (Ann. Ch. Pharm. 127, 319) und Erlenmeyer (d. Zeitschr. 1864, 545) schon beschrieben worden; ihr Schmelzpunct wurde bei 195° gefunden. Diese Säure zersetzt sich ebenfalls mit alkoholischer Kalilösung unter Bildung zweier isomeren Bromzimmtsäuren. Durch fractionirte Fällung werden dieselben aus dem Kalisalze getrennt. Die zuerst ausfallende Säure, die

*α-Bromzimmtsäure* $\text{Є}_9H_7Br\Theta_2$, krystallisirt aus Wasser in grossen vierseitigen Nadeln, die bei 130° schmelzen und in höherer Temperatur mit einiger Vorsicht unzersetzt destillirt werden können. Sie liefert sehr gut krystallisirende Salze. Das in glänzenden rhombischen Blättchen krystallisirende Silbersalz scheidet, mit Wasser auf 150° erhitzt, kein Bromsilber ab. Mit Natriumamalgam zersetzt sich die Säure in Hydrozimmtsäure; Bromdämpfe absorbirt sie unter Bildung der *α-Tribromphenylpropionsäure* $\text{Є}_9H_7Br_3\Theta_2$, die aus wässrigem Weingeist in schönen platten Nadeln krystallisirt.

Die *β-Bromzimmtsäure* krystallisirt aus Wasser in 6 seitigen Platten, aus Aether in wohlausgebildeten rhombischen Prismen. Sie schmilzt bei 120° und geht durch vorsichtige Destillation in *α-Bromzimmtsäure* über. Dieselbe Umwandlung erleidet die Säure durch rauchende Jodwasserstoffsäure bei 100°. Sie liefert schlecht krystallisirende zerfliessliche Salze. Das Silbersalz derselben, mit Wasser erhitzt, scheidet erst bei 170° Bromsilber ab. Mit Natriumamalgam zersetzt sich die Säure in wässriger Lösung in Hydrozimmtsäure. Sie verbindet sich ebenfalls mit Brom, aber die so gebildete *β-Tribromphenylpropionsäure* scheidet sich aus ihren Lösungsmitteln nur als an der Luft krystallisch werdendes Oel aus und ist auch in anderen Eigenschaften von der α-Tribromphenylsäure verschieden.

Die Bildung zweier isomeren Bromzimmtsäuren aus der Bibromzimmtsäure unter Verlust von BrH, hat viele Aehnlichkeit mit der Spaltung der Aepfelsäure unter Wasserverlust in die Fumar- und Maleinsäure. Ich erkläre mir diese Reaction durch Austritt des Broms und Wasserstoffs an verschiedenen Stellen, vielleicht in der Weise, wie es die folgenden Formeln ausdrücken:

| | | |
|---|---|---|
| $C_6H_5$ | $C_6H_5$ | $C_6H_5$ |
| ĆHH | ĆAH | ĆHA |
| ĆBrBr | ĆBrA | ĆABr |
| ĆΘΘH | ĆΘΘH | ĆΘΘH |
| Bibromzimmtsäure (Phenylbibrompropionsäure) | α-Bromzimmtsäure (α-Phenylmonobromacrylsäure) | β-Bromzimmtsäure (β-Phenylmonobromacrylsäure) |

Die freien Affinitäten sind in beiden letzten Formeln mit A bezeichnet. Setzt man an die Stelle derselben H und ersetzt auch Br durch H, so erhält man dieselbe Hydrozimmtsäure, wie es das Experiment bei beiden Säuren ergeben hat.

Ich bin mit dem Studium der aus der Bibromzimmtsäure mit Wasser entstehenden Phenylmonobrommilchsäure $C_9H_9BrΘ_3$ und der ihr entsprechenden Phenylmilchsäure beschäftigt; ich hoffe hierüber, sowie über die Beziehungen der Cumarsäure und Paracumarsäure zur Zimmtsäure in Kurzem nähere Mittheilungen machen zu können.

Gent, am 19. November 1866.

---

## Ueber die Constitution der Diazoverbindungen. Von Aug. Kekulé.

Seit langer Zeit wohl haben neue Körperklassen die Aufmerksamkeit der Chemiker nicht in so hohem Maasse und so mit Recht in Anspruch genommen, wie die von Griess entdeckten Diazoverbindungen. Ueber die Constitution dieser merkwürdigen Substanzen sind mehrfach Vermuthungen ausgesprochen worden; es will mir indessen scheinen, als schliesse sich keine derselben den Thatsachen in hinlänglich befriedigender Weise an.

Griess selbst hat in allen seinen Abhandlungen theoretische Betrachtungen, wie er selbst sagt, fast vollständig vermieden. Er macht darauf aufmerksam, dass man die Diazoverbindungen entweder mit den Amidoderivaten, aus welchen sie entstehen, oder auch mit den Substanzen, aus welchen diese Amidoderivate erhalten werden, vergleichen kann. Man kann dann entweder sagen: *drei* Atome Wasserstoff des Amidoderivats seien durch *ein* Atom Stickstoff vertreten, oder zwei Atome Wasserstoff der normalen Substanz seien durch die ihnen äquivalente Gruppe $N_2$ ersetzt. z. B.:

| | |
|---|---|
| $C_6H_4.H_3N$ Anilin | $C_6H_4.N_2$ Diazobenzol |
| $C_6H_6$ Benzol | $C_6H_4.\acute{N}_2$ Diazobenzol. |

Die Constitution dieser zweiwerthigen Gruppe $\acute{N}_2$ kann leicht aus den Grundprincipien der Theorie der Atomigkeit hergeleitet werden, worauf Erlenmeyer und Buttlerow speciell aufmerksam gemacht haben (Erlenmeyer, diese Zeitschr. 1861, 176 u. 1863, 678; Buttlerow, ebenda. 1863, 511; vergl. ferner Handwörterb. 8, 698 (1863). ($-N=N-$).

Wenn man die Ansichten annehmen will, die ich früher über die Constitution der aromatischen Verbindungen im Allgemeinen und des Benzols insbesondere veröffentlicht habe, so ist es schwer einzusehen, wie zwei

Wasserstoffatome des Benzols durch die Gruppe $N_2$ ersetzt werden sollen. Die Wasserstoffatome nehmen nämlich im Benzol *nichtbenachbarte* Orte ein, und ein Vertreten zweier nichtbenachbarten Wasserstoffatome durch ein zweiwerthiges Atom oder eine zweiwerthige Gruppe ist mindestens unwahrscheinlich. Ich vermuthe daher, dass die zweiwerthige Gruppe $N_2$ nur an einer Stelle mit dem Kohlenstoff des Benzols (oder für complicirtere Diazoverbindungen mit dem Kohlenstoff des Benzolkerns) in Verbindung steht, und dass also in allen Diazoderivaten des Benzols noch fünf vom Benzol herrührende Wasserstoffatome vorhanden sind.

Die einfachsten Verbindungen des Diazobenzols, z. B., können dann durch folgende Formeln ausgedrückt werden:

| | |
|---|---|
| Diazobenzolbromid . . | $(C_6H_5)-N=N-.Br$ |
| Diazobenzolnitrat . . | $(C_6H_5)-N=N-.N\Theta_3$ |
| Diazobenzolsulfat . . | $(C_6H_5)-N=N-.S\Theta_4H$ |
| Diazobenzolkali . . . | $(C_6H_5)-N=N-.\Theta K$ |
| Diazobenzolsilberoxyd . | $(C_6H_5)-N=N-\Theta Ag$ |
| Diazobenzolamidobenzol | $(C_6H_5)-N=N-NH.C_6H_5)$. |

Das freie Diazobenzol, dessen Existenz von Griess angenommen wird, das aber weder in reinem Zustande dargestellt, noch analysirt werden konnte (dasselbe gilt von seinen Chlor-, Brom-, Jod- und Nitroderivaten), bietet der Erklärung einige Schwierigkeit. Man könnte zwar immerhin annehmen, die nach einer Seite hin mit dem Kohlenstoffskelet des Benzols schon verbundene Stickstoffgruppe $N_2$ trete auch nach der andern Seite mit dieser Kohlenstoffgruppe in Bindung; aber diese Auffassung hat, wie sich aus dem Studium der Zersetzungsproducte der Diazobenzolverbindungen ergiebt, wenig Wahrscheinlichkeit. Vielleicht werden die Analysen des freien Diazobenzols und seiner Substitutionsproducte zeigen, dass diese Körper der Kali- und der Silberverbindung analoge Hydrate sind:

$$\text{Diazobenzolhydrat} \quad (C_6H_5)-N=N-.\Theta H.$$

Auch die Silberoxydverbindung des Diazobenzols spricht schon zu Gunsten dieser Ansicht; sie erscheint als salzartige Verbindung, und muss nicht als Anlagerung des für sich unbekannten Silberoxydhydrats zu freiem Diazobenzol angesehen werden.

Die Bildung des salpetersauren Diazobenzols und des Diazoamidobenzols erklären sich leicht nach dieser Ansicht. In beiden Fällen werden drei Atome Wasserstoff durch ein Atom Stickstoff ersetzt, der von der salpetrigen Säure herrührt. In beiden Fällen werden zunächst zwei Atome Wasserstoff verwendet, die einem Molecül Amidobenzol zugehören; bei Bildung des salpetersauren Diazobenzols kommt das dritte Wasserstoffatom aus der Salpetersäure; bei Erzeugung des Diazoamidobenzols dagegen aus einem zweiten Molecül Anilin:

$$\text{Salpetersaures Anilin:} \left.\begin{matrix} C_6H_5.NH_2 \\ N\Theta_3H \end{matrix}\right\} \text{ giebt: } \left.\begin{matrix} C_6H_5.N \\ N\Theta_3 \end{matrix}\right\} N \text{ .. salpeters. Diazobenzol.}$$

$$\text{Anilin:} \left.\begin{matrix} C_6H_5.NH_2 \\ C_6H_5.NHH \end{matrix}\right\} \text{ giebt: } \left.\begin{matrix} C_6H_5.N \\ C_6H_5.NH \end{matrix}\right\} N \text{ .. Diazoamidobenzol.}$$

Zu Gunsten der hier mitgetheilten Ansicht über die Constitution der Diazoverbindungen scheinen mir noch wesentlich alle Metamorphosen zu sprechen, die diese merkwürdigen Körper unter dem Einflusse der verschiedenartigsten Reagentien erleiden. Bei allen Zersetzungen der Diazoverbindungen, z. B., entstehen Producte, die mindestens fünf mit dem Kohlenstoffkern $C_6$ direct verbundene Wasserstoffatome enthalten; vorausgesetzt, dass nicht secundäre Reactionen eintreten, durch welche die anfangs gebildeten Körper weitere Umwandlung erleiden.

Wird z. B. ein Salz des Diazobenzols durch Wasser oder einen Körper zersetzt, der Wasser zu liefern im Stande ist, so entsteht Phenol; ist ein

reducirendes Agens zugegen, so wirkt statt des Wassers Wasserstoff ein und es entsteht Benzol. Man hat:

| vor der Zersetzung | nach der Zersetzung |
|---|---|
| $\dfrac{C_6H_5.N_2.HSO_4}{O\quad H\quad H}$ | $\begin{array}{c\|c\|l} C_6H_5 & N_2 & HSO_4 \\ OH & & H \end{array}$ |

| vor der Zersetzung | nach der Zersetzung |
|---|---|
| $\dfrac{C_6H_5.N_2.HSO_4}{H\qquad H}$ | $\begin{array}{c\|c\|l} C_6H_5 & N_2 & HSO_4 \\ H & & H \end{array}$ |

Fast alle Zersetzungen der Diazobenzolverbindungen lassen sich auf diesen Zersetzungstypus zurückführen. Bei Einwirkung von Jodwasserstoff entsteht z. B. Jodbenzol nach folgendem Schema:

| vor der Zersetzung | nach der Zersetzung |
|---|---|
| $\dfrac{C_6H_5\ N_2.HSO_4}{J\qquad H}$ | $\begin{array}{c\|c\|l} C_6H_5 & N_2 & HSO_4 \\ J & & H \end{array}$ |

Wirkt statt des Jodwasserstoffs Methyljodid oder Aethyljodid ein, so verläuft die Reaction ganz ähnlich, z. B.:

$$\frac{C_6H_5.N_2.HSO_4}{J\qquad CH_3} \qquad\qquad \begin{array}{c|c|l} C_6H_5 & N_2 & HSO_4 \\ J & & CH_3 \end{array}$$

Ich habe in der That gefunden, dass bei diesen Zersetzungen ebenfalls Jodbenzol gebildet wird, während gleichzeitig Methylschwefelsäure oder Aethylschwefelsäure erzeugt werden.

Verliefe die Einwirkung von Jodwasserstoff so, wie **Griess** meint, so hätte bei Anwendung von Methyljodid offenbar die Bildung von Jodmethylbenzol erwartet werden sollen:

$$C_6H_4N_2 + HJ = C_6H_5J + N_2$$
$$C_6H_4N_2 + CH_3J = C_6H_4(CH_3)J + N_2$$

Dass bei Einwirkung von Salpetersäure auf salpetersaures Diazobenzol Nitroderivate des Benzols auftreten, kann nicht Wunder nehmen; sie sind das Product einer secundären Reaction.

Auch die Wirkung concentrirter Schwefelsäure auf schwefelsaures Diazobenzol erklärt sich in dieser Weise; man hat:

| | vor der Zersetzung | nach der Zersetzung |
|---|---|---|
| Erstes Stadium | $\dfrac{C_6H_5.N_2.HSO_4}{OH\quad H\quad SO_3}$ | $\begin{array}{c\|c\|c\|c} C_6H_5 & N_2 & HSO_4 & SO_3 \\ OH & & H & \end{array}$ |

Zweites Stadium $C_6H_5.OH + H_2SO_4.SO_3 = C_6H_3\begin{cases} OH \\ SO_3H \\ SO_3H \end{cases} + 2H_2O$.

Die entstehende Säure, die **Griess** Disulfophenylensäure nennt, ist, wie ich (S. 693) gezeigt habe, nichts Anderes als ein Disulfoderivat des Phenols.

Die Zersetzungen des Platindoppelchlorids, des Golddoppelchlorids und des Platindoppelbromids, und ebenso die Zersetzung des Diazobenzolperbromids scheinen mir besonders beweisend. Wären im Diazobenzol nur noch vier vom Benzol herrührende Wasserstoffatome vorhanden, wie dies die Formel von **Griess** annimmt, so hätte bei diesen Zersetzungen wenigstens die Bildung von Bichlorbenzol und resp. Bibrombenzol erwartet werden dürfen, während auch hier nur Monochlorbenzol und Monobrombenzol erzeugt werden.

Ich habe oben schon erwähnt, dass ich geneigt bin das freie Diazobenzol und ebenso seine chlor-, brom-, jod- und nitrohaltigen Derivate für ein der Kaliverbindung entsprechendes Hydrat zu halten, dass mir also die Existenz eines freien Diazobenzols von der Formel $C_6H_4N_2$ unwahrscheinlich

erscheint. Für andere Diazoverbindungen ist die Existenz in freiem Zustande mit Sicherheit nachgewiesen; z. B. für das Diazonitrophenol, das Diazodinitrophenol, die Diazosalicylsäure, die Diazobenzolsulfosäure u. s. w. Für alle diese Verbindungen kann angenommen werden, die durch eine Verwandtschaftseinheit mit dem Kohlenstoff des Benzolkerns in Verbindung stehende Stickstoffgruppe $N_2$ trete durch eine zweite Verwandtschaftseinheit mit dem Sauerstoff des Phenols oder überhaupt mit irgend einer sauerstoffhaltigen Seitenkette in Bindung.

Diese Auffassung findet weitere Stützen zunächst in der Beobachtung, dass das Anisol, welches als Methyläther des Phenols angesehen werden kann, sich in Bezug auf Diazoderivate nicht dem Phenol, sondern vielmehr dem Benzol ähnlich verhält Es spricht ferner zu Gunsten dieser Ansicht, dass für frei existirende Diazoverbindungen im Allgemeinen weder Verbindungen mit Säuren, noch mit Basen, noch auch Diazoamidoverbindungen bekannt sind; während man umgekehrt für alle Diazoverbindungen, die nach meiner Ansicht in freiem Zustande nicht existiren, Verbindungen mit Säuren, mit Basen und mit Amidoderivaten kennt.

In wie weit bei Bildung von Diazoderivaten und namentlich von freien Diazoderivaten der Umstand von Einfluss ist, ob die verschiedenen Seitenketten ($N_2$ und $\Theta H$ z. B.) benachbart gestellt sind oder nicht, kann für den Augenblick nicht ausführlicher erörtert werden; man wird jedenfalls freie Diazoverbindungen dann für wahrscheinlicher halten müssen, wenn die beiden Seitenkettten benachbarte Orte einnehmen.

Wenn ein Amidoderivat zwei Mal die Amidogruppe ($NH_2$) enthält, wie dies z. B. bei dem Phenylendiamin (Diamidobenzol) der Fall ist, so erscheint, und zwar namentlich dann, wenn beide Amidogruppen benachbart gestellt sind, die Bildung eigenthümlicher, in sich selbst verschlossener Diazoamidoderivate möglich. Während bei Bildung des Diazoamidobenzols zwei Amidgruppen in Anspruch genommen werden, die zwei verschiedenen Anilinmolecülen angehören, so können bei Diamidobenzol (Phenylendiamin) die beiden in *einem* Molecül enthaltenen Amidgruppen sich an der Reaction betheiligen. Die eine liefert zwei, die andere nur ein Atom Stickstoff. Aus dem Phenylendiamin wird sich wahrscheinlich ein derartiges Diazoderivat erhalten lassen, als dessen Nitrosubstitutionsproduct der Körper angesehen werden kann, den Hofman erhielt, indem er Nitrophenylendiamin mit salpetriger Säure behandelte:

$$\Theta_6H_4\left\{\begin{matrix}N\\NH\end{matrix}\right\}N \qquad \Theta_6H_3(N\Theta_2)\left\{\begin{matrix}N\\NH\end{matrix}\right\}N$$

Diazodiamidobenzol — Nitrodiazodiamidobenzol.

Die Analogie derartiger Diazoamidoderivate mit den aus Monamidoderivaten entstehenden Diazoamidoverbindungen tritt in folgenden Formeln deutlich hervor:

$$\left.\begin{matrix}\Theta_6H_5.N\\\Theta_6H_5.NH\end{matrix}\right\}N \qquad \Theta_6H_4\left\{\begin{matrix}N\\NH\end{matrix}\right\}N$$

Diazoamidobenzol — Diazodiamidobenzol.

---

**Ueber die Einwirkung von Magnesium auf Melallsalze in neutraler Lösung.** Von A. Commaille.[1]) Das Magnesium fällt nicht alle Metalle, Al, Yt z. B. nicht. Findet eine Fällung statt, so ist sie stets von einer Wasserstoffentwicklung begleitet, und wenn die Lösung neutral ist, wird wenigstens ein Theil des Metalls als Oxyd gefällt. Oft schlägt sich auch eine gewisse Menge freier Magnesia mit nieder. Aus einer

1) Die früheren Versuche über diesen Gegenstand von Maack und von Phipson (diese Zeitschr. N. F. 1, 521) scheinen dem Verf. unbekannt geblieben zu sein. F.

Eisenvitriollösung wird weisses Eisenoxydulhydrat gefällt, aus einer mit Chromchlorür gemischten Chromchloridlösung ein grünes Sesquioxydhydrat mit 5 Aeq. Wasser, gemengt mit einem grauen Sesquioxydhydrat mit 7 Aeq. Wasser; die Lösung entfärbt sich vollständig. Mit schwefelsaurem Kobalt ist die Reaction kaum bemerkbar, erst nach mehreren Tagen bedeckt sich das Magnesium mit einer dunkelgrünen Kruste, welche das Aussehen des intermediären Oxyds $Co_3O_4$ hat. Mit schwefelsaurem Nickel ist die Reaction eben so langsam, das Magnesium bedeckt sich mit einem sehr schön grünen Niederschlag von Nickeloxydulhydrat. Aus einer Lösung von oxalsaurem Uran scheidet sich sofort goldgelbes Uranoxydhydrat $U_2O_3$,HO aus. Mit schwefelsaurem Zink ist die Reaction sehr lebhaft, der Niederschlag ist metallisches Zink, gemengt mit Zinkoxydhydrat und einem basisch schwefelsauren Salz. Aus Chlorcadmiumlösung wird unter sehr energischer Einwirkung ein Gemenge von Cadmium und Cadmiumoxychlorür gefällt. Aus Wismuthsalzen, die sämmtlich sauer reagiren, wird reines metallisches Wismuth gefällt; aus Zinnchlorür: metallisches Zinn und Zinnsäure; aus Chlorbleilösung: metallisches Blei und Bleioxychlorür unter sehr lebhafter Gasentwicklung; aus Kupfervitriol: metallisches Kupfer, gelbes Oxydulhydrat und das grüne basische Salz $3(CuO)SO_3$; aus Kupferchlorid: zuerst das Chlorür $Cu_2Cl$, dann grünes Oxychlorür (CuCl, 3CuO) und zuletzt Oxydulhydrat, gemengt mit Magnesiahydrat, aber kein metallisches Kupfer; aus essigsaurem Kupfer: metallisches Kupfer, gelbes Oxydulhydrat und zuletzt ein hellgrünes basisch essigsaures Salz; aus Quecksilberchlorid: Calomel und rothbraunes Oxyd; aus Platinchlorid: metallisches Platin; aus Goldchlorür: metallisches Gold. (Compt. rend. 63, 556.)

---

**Ueber die Oxydation von Cuminol und Cymol.** Von Buliginsky und Erlenmeyer. Werden 15 Grm. Cuminol mit 70 Grm. saurem chromsaurem Kalium und 93 Grm Schwefelsäurehydrat und 140 Grm. Wasser erhitzt, so entweicht viel Kohlensäure und es bildet sich ein Gemisch von Säuren, aus dem, auf gewöhnliche Weise von Chromoxyd getrennt und mit Wasser destillirt, die mit den Wasserdämpfen übergehende *Cuminsäure* abgeschieden werden konnte, während im Rückstande eine Säure blieb, deren Barytsalz den Barytgehalt des insolinsauren Baryums zeigte. Das Auftreten von Essigsäure konnte bei dieser Oxydation nicht bemerkt werden.

13 Grm. Cymol mit 51 Grm saurem chromsaurem Kalium 68 Grm. Schwefelsäurehydrat und 125 Grm. Wasser behandelt oxydirten sich nur sehr langsam und es konnte in gleicher Weise wie bei der Cuminoloxydation. Cuminsäure (117° Schmelzpt.), welche vielleicht noch von dem Cymol beigemengten Cuminol herrührte und im Rückstande statt der Insolinsäure eine Säure, deren Barytsalz dem Baryumgehalt des terephtalsauren Baryums entsprach, nachgewiesen werden. Gleichzeitig beobachtete man eine grosse Menge Essigsäure. Die Terephtalsäure konnte auch durch Alkohol von der leicht löslichen Cuminsäure getrennt werden.

Cuminol mit Salpetersäure von spec. Gew. 1,2, 1,3 oder am besten 1,4 behandelt, oxydirt sich leicht bei 100°. Es entstand neben Cuminsäure und Nitrocuminsäure, die von diesen Säuren durch Alkohol trennbare Terephtalsäure, wie aus einer Baryumbestimmung geschlossen werden musste. Oxalsäure konnte nicht aufgefunden werden.

Cymol mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 24 Stunden gekocht gab, wie schon Noad fand, wahrscheinlich Toluylsäure, Nitrotoluylsäure und Oxalsäure, aber keine Terephtalsäure. (Ann. Chem. Pharm. 140, 137.)

---

# Ueber die Einwirkung des Sulfurylchlorids auf einige organische Verbindungen.

Von Ed. Dubois.

Die Einwirkung des Sulfurylchlorids auf organische Verbindungen ist bis jetzt so gut wie nicht untersucht. Bei den wenigen Zersetzungen dieses Körpers, die bis jetzt näher studirt worden sind, verhält sich das Sulfurylchlorid wie das Chlorid eines Säureradicals, $\overset{''}{S}\Theta_2.Cl_2$. Man kennt wesentlich folgende Reactionen:

$$S\Theta_2.Cl_2 + H_2\Theta = HCl + HClS\Theta_3$$
$$S\Theta_2.Cl_2 + 2H_2\Theta = 2HCl + H_2S\Theta_4$$
$$S\Theta_2.Cl_2 + 4NH_3 = 2NH_3HCl + N_2H_4S\Theta_2$$
$$S\Theta_2.Cl_2 + 2C_2H_6\Theta = 2C_2H_5Cl + H_2S\Theta_4 \quad (\text{resp. } C_2H_5.H.S\Theta_4)$$

Als ich meine Untersuchung begann, glaubte ich im Allgemeinen dieselbe Art der Reaction wieder zu finden; ich dachte, das Sulfurylchlorid würde sich im Wesentlichen dem Carbonchlorid ähnlich verhalten; ich erwartete, die Reaction würde bei Anwendung geeigneter Mengenverhältnisse stets nach folgender allgemeiner Gleichung verlaufen:

$$RH + S\Theta_2Cl_2 = HCl + RS\Theta_2Cl.$$

Die Resultate, die ich bei Anwendung verschiedener Körper und verschiedener Körperklassen erhalten habe, sollen später in einer ausführlicheren Abhandlung mitgetheilt werden. Für den Augenblick begnüge ich mich damit, zwei Fälle zu erwähnen, in welchen die Reaction ganz anders verläuft, als man dies hätte erwarten sollen.

Wenn Sulfurylchlorid auf Benzol oder auf Phenol einwirkt, so hätte man offenbar die Bildung von Benzolsulfochlorid und resp. Phenolsulfochlorid erwarten dürfen. Man hat nämlich:

$$C_6H_6 \;.\; + S\Theta_2Cl_2 = HCl + C_6H_5.S\Theta_2Cl.$$
$$C_6H_6.\Theta + S\Theta_2Cl_2 = HCl + C_6H_5\Theta.S\Theta_2Cl.$$

Die Reaction verläuft merkwürdiger Weise ganz anders; es bildet sich Salzsäure, es entweicht schweflige Säure, und es werden Chlorsubstitutionsproducte des Benzols und des Phenols gebildet.

$$C_6H_6 \quad + S\Theta_2Cl_2 = HCl + S\Theta_2 + C_6H_5Cl$$
$$C_6H_6\Theta + S\Theta_2Cl_2 = HCl + S\Theta_2 + C_6H_5Cl\Theta.$$

Die Reaction ist also der Art, als zerfiele das Sulfurylchlorid in seine Componenten, durch deren directe Vereinigung es erzeugt werden kann, in Schwefligsäureanhydrid und in Chlor, und als wirke letzteres dann substituirend.

*Benzol* wird von Sulfurylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur und selbst bei der Siedetemperatur des Gemisches nicht angegriffen. Erst wenn man in zugeschmolzenen Röhren auf etwa 150° erhitzt, tritt Einwirkung ein. Oeffnet man die Röhren nach drei- bis vier-

ständigem Erhitzen, so zeigt sich starker Druck, der von Schwefligsäureanhydrid und Salzsäure herrührt. Das Product besteht fast ausschliesslich aus *Monochlorbenzol;* es destillirt fast vollständig unter 140⁰ über, im Destillirapparat bleiben nur sehr geringe Mengen eines schwarzen, theerartigen Rückstandes.

*Phenol* verhält sich im Wesentlichen ebenso, nur findet hier die Einwirkung schon bei gewöhnlicher Temperatur statt. Es entweichen Ströme von Salzsäure und schwefliger Säure. Das Hauptproduct der Reaction ist *Monochlorphenol*, ein weisser, schön krystallisirender Körper, von durchdringendem und unangenehmem Geruch; er siedet bei etwa 220⁰, löst sich in Alkohol, Aether, Benzol und in wässrigen Alkalien, zersetzt aber kohlensaures Natron selbst bei Siedhitze nicht.

Da nach Kekulé's theoretischen Ansichten drei verschiedene Monochlorphenole existiren müssen, und da Körner die Existenz von drei verschiedenen Monojodphenolen nachgewiesen hat, so ist eine ausführlichere Untersuchung des durch die angegebene Reaction entstehenden Monochlorphenols nöthig. Ich bin im Augenblicke mit dieser Untersuchung beschäftigt.

Gent, im November 1866.

---

# Eine einfache Methode zur Darstellung von krystallinischem Chromoxyd.[1])

Von Robert Otto.

Wenn man bei schwacher Rothglühhitze *zweifach chromsaures Kalium* in einem Strome von *Wasserstoff* erhitzt, so entsteht *Wasser, neutrales chromsaures Kalium* und *Chromoxyd* im Sinne folgender Gleichung:

$$2Cr_2Ka_2O_7 + 6H = 2CrKa_2O_4 + Cr_2O_3 + 3H_2O$$

Das so dargestellte Chromoxyd besteht aus kleinen grünen, metallglänzenden, in mannigfachen Farben schillernden rhombischen Tafeln, denen ähnlich, welche nach Gentele (Journ. pr. Chem. 54, 187) durch anhaltendes Erhitzen von zweifach chromsaurem Kalium für sich bei Weissgluth oder nach Frémy (Ann. Ch. Pharm. 49, 274) durch Einwirkung von Chlorgas auf neutrales chromsaures Kalium bei dunkler Rothgluth oder nach Schiff (Ann. Ch. Pharm. 106, 114) durch Glühen von gleichen Theilen zweifach chromsauren Kaliums und Kochsalz unter einer Decke von Kochsalz erhalten werden können.

Wahrscheinlich bietet das zugleich entstehende neutrale chromsaure Kalium das Medium dar, in welchem die Krystallisation des Chromoxyds vor sich geht, wie auch Frémy annimmt, dass das nach

---

1) O = 16.

seiner Methode zugleich sich bildende Chlorkalium die Krystallisation des Oxyds bedinge. Dafür spricht ferner der Umstand, dass Chromsäure bei Rothglühhitze durch Wasserstoff zu Chromoxyd reducirt wird, dass dieses aber nie krystallinisch, sondern immer vollkommen amorph auftritt.

Greifswald, im November 1866.

---

## Einwirkung der Hitze auf das Benzol und analoge Kohlenwasserstoffe.[1])

Von M. Berthelot.

(Bull. soc. chim. 6, 268 und Compt. rend. 63, 788.)

1. *Benzol.* Beim Durchleiten durch eine zum lebhaften Rothglühen erhitzte Porzellanröhre wird das Benzol theilweise zersetzt unter Bildung mehrerer gut characterisirter Kohlenwasserstoffe, die zum Benzol in sehr einfacher Beziehung stehen. Das Hauptproduct dieser Reaction ist ein schön krystallisirender Körper, der identisch mit Fittig's *Diphenyl* ist. Er besitzt genau den von Fittig angegebenen Schmelzpunct und Siedepunct und liefert mit Salpetersäure die krystallinische, gut characterisirte Nitroverbindung. Die Quantität, in welcher das Diphenyl auftritt, ist so gross, dass der Verf. diese Darstellungsmethode für schneller und vortheilhafter hält, als die Methode von Fittig. — Bei der Destillation des Rohproductes geht zwischen dem unveränderten Benzol und dem Diphenyl keine andere Verbindung über, über 360° aber destillirt ein anderer, wachsartiger, undeutlich krystallinischer, gelblicher Kohlenwasserstoff, der sehr wenig löslich in Alkohol ist und von dem Verf. für identisch mit dem *Chrysen* $Ꞓ_{18}H_{12} = 3(Ꞓ_6H_4)$ gehalten wird. Nach dem Chrysen kommt ein orangerother, fester, harziger Kohlenwasserstoff, der in Alkohol fast ganz unlöslich ist, aber demselben Fluorescenz ertheilt und mit Pikrinsäure eine eigenthümliche. wenig lösliche Verbindung eingeht. In der zum Rothglühen erhitzten Retorte bleibt ein vierter flüssiger, bei dieser Temperatur noch nicht flüchtiger Kohlenwasserstoff, der beim Erkalten zu einem schwarzen, spröden, in allen Lösungsmitteln nahezu unlöslichen Bitumen erstarrt. — Naphtalin und Anthracen bilden sich aus dem Benzol unter diesen Bedingungen durchaus nicht. — Die gasförmigen Producte sind Wasserstoff mit einer Spur von Acetylen.

2. *Toluol.* Bei gleicher Behandlung liefert das Toluol: 1. eine beträchtliche Quantität *Benzol,* 2. sehr viel unverändertes *Toluol,* auf welches bei der Destillation sofort 3. *Naphtalin* in ansehnlicher Menge folgt; 4. eine kleine Quantität eines krystallisirenden, gegen

---

1) Fortsetzung der Abhandlung diese Zeitschr. N. F. 2, 337. F.

270⁰ siedenden Kohlenwasserstoffs (Dibenzyl oder ein Isomeres)[1]; 5. dann steigt der Siedepunct über 360⁰ und es geht in reichlicher Menge ein undeutlich krystallinischer Kohlenwasserstoff, gemengt mit einem flüssigen, über. Die feste Verbindung erwies sich nach der Reinigung als identisch mit dem *Anthracen,* sie hatte denselben Schmelzpunct und lieferte mit Pikrinsäure die rubinrothe Verbindung von Fritzsche. Das Anthracen bildet sich aus dem Toluol nach der Gleichung:

$$2C_7H_8 = C_{14}H_{10} + 3H_2.$$ [2]

Bedenkt man, dass das Toluol nach den Untersuchungen von **Fittig** aus dem Benzol durch Substitution von Sumpfgas entsteht:

| $C_6H_4(H_2)$ | $C_6H_4(CH_4)$[3] |
|---|---|
| Benzol | Toluol |

so sieht man leicht ein, dass das Anthracen durch Vereinigung des Benzolrestes $C_6H_4$ mit dem Sumpfgasreste $CH$ gebildet wird und dass demselben die rationelle Formel: $2(C_6H_4,CH)$ oder $C_6H_4[C_6H_4(C_2H_2)]$ zukommt.

Der Sumpfgasrest, welcher sich bei der Wiederbildung von Benzol vom Toluol abscheidet, wird zur Bildung von Naphtalin verbraucht:

$$4(C_7H_8) = 3C_6H_6 + C_{10}H_8 + 3H_2.$$

Da das Benzol selbst keine Spur von Naphtalin erzeugt, dasselbe aber aus allen seinen Homologen entsteht, so folgt, dass zur Constitution des Naphtalins ein Sumpfgas erst erforderlich ist. Man kann demselben daher die Formel $C_6H_4[(CH)_2]_2$ geben. Daraus erklärt sich leicht die Bildung des Naphtalins aus dem Acetylen und auch, dass dasselbe bei der Oxydation 2 Kohlenstoffatome abgiebt und in Phtalsäure übergeht.

3. *Benzol und Aethylen.* Beim Durchleiten eines Gemisches von Benzol und Aethylen durch eine rothglühende Röhre wurden folgende Producte erhalten: 1. *Styrol* $C_8H_8$ in grosser Menge bei starker Rothgluth, als Hauptproduct bei Weissglühhitze; 2. *Naphtalin* $C_{10}H_8$ als Hauptproduct bei Rothglühhitze; 3. ein krystallinischer, gegen 260⁰ siedender Kohlenwasserstoff, der sehr ähnlich dem Diphenyl ist, sich von diesem aber dadurch unterscheidet, dass er eine characteristische

---

1) Vielleicht Ditolyl (s. diese Zeitschr. N. F. 2, 311). F.

2) Ueber Bildung von Anthracen aus Toluol vergl. Limpricht, diese Zeitschr. N. F. 2. 280. F.

3) Diese Betrachtungsweise scheint mir unzulässig zu sein. Das Toluol wird nicht durch Sumpfgassubstitution, sondern durch Methylsubstitution gebildet. Es ist $C_6H_5(CH_3)$ und nicht $C_6H_4(CH_4)$. Das fragliche Wasserstoffatom gehört dem Benzolreste an, wenigtens scheint mir durchaus kein Grund zu der Annahme vorhanden zu sein, dass bei dem Eintritte von Methyl ein zweites Wasserstoffatom vom Benzol fortgehen und sich mit dem Methylatome vereinigen sollte. Der Unterschied dieser Betrachungsweise ist nicht unwesentlich, da das Wasserstoffatom im Sumpfgas jedenfalls in anderer Weise als im Benzolreste gebunden ist. F.

Verbindung mit Pikrinsäure liefert. Dieser Körper bildet sich wenig beim Rothglühen, reichlicher beim Weissglühen. Der Verf. glaubt denselben Körper bei der Destillation des rohen Anthracens aus Steinkohlentheer in den flüchtigeren Theilen beobachtet zu haben. 4. *Anthracen* $\text{Є}_{14}H_{10}$ in grosser Menge, verunreinigt durch einen flüssigen Kohlenwasserstoff.

Die Bildung dieser Kohlenwasserstoffe erfolgt nach den Gleichungen:

$$\text{Є}_6H_6 + \text{Є}_2H_4 = \underset{\text{Styrol}}{\text{Є}_6H_4(\text{Є}_2H_4)} + H_2$$

$$\text{Є}_6H_6 + 2\text{Є}_2H_4 = \underset{\text{Naphtalin}}{\text{Є}_6H_4[\text{Є}_2H_2(\text{Є}_2H_2)]} + 3H_2$$

$$2\text{Є}_6H_6 + \text{Є}_2H_4 = \underset{\text{Anthracen}}{\text{Є}_6H_4[\text{Є}_6H_4(\text{Є}_2H_2)]} + 3H_2$$

---

## Ueber neue organische Säuren.

Von Dr. H. Kämmerer.

(Sitzungsber. d. Ges. z. Bef. d. ges. Naturw. z. Marburg. 1866, 17.)

Von der bisher allgemein gehegten Ansicht ausgehend, die bekannten Wirkungen des Natriums als Amalgam (sog. Wasserstoffanlagerung) würden nur in Gegenwart von Wasser möglich sein, versuchte der Verf. durch Einwirkung von *reinem Natrium* auf organische Säuren bei Ausschluss des Wassers sauerstoffärmere Körper darzustellen. Der Verf. wählte zunächst Citronensäure um seine Pyrisomalsäure (d. Z. N. F. 1, 588) zu gewinnen, die gerade zwei Molecüle Sauerstoff weniger enthält als Citronsäure.

Er vertheilte zu diesem Zwecke wohlgetrocknete Citronsäure in wasser- und alkoholfreiem Aether und trug dann Natrium in mittelgrossen Stücken ein. Einen so beschickten Kolben liess er dann so lange lose verkorkt stehen, bis alles Natrium verschwunden war. Alsdann destillirte er den Aether von dem entstandenen Natriumsalze ab. Dieses erwies sich jedoch als einer Säure angehörig, welche sich nicht durch einen Mindergehalt von Sauerstoff, sondern *durch einen Mehrgehalt von 2 Molecülen Wasserstoff* von der Citronsäure unterscheidet, weshalb er sie *Hydrocitronsäure* nennen will.

Die Entstehung dieser Säure aus Citronsäure und Natrium bei Ausschluss des Wassers beweist, dass von einer eigentlichen Wasserstoffaddition dabei keine Rede sein kann, man vielmehr die Reaction nach dem Endproducte als eine Natriumaddition bezeichnen müsste. Es ist anzunehmen, die Reaction zerfalle in zwei Phasen, die einander zu rasch folgen, um durch das Experiment nachgewiesen werden zu

können. In der ersten Phase würde das Natrium eine äquivalente Menge Wasserstoff ersetzen, in der zweiten addirte sich dieser zu dem entstandenen Natriumsalze oder zu vorhandener freier Säure. Würde blos die freie Säure die Fähigkeit haben Wasserstoff zu binden, so könnten bei Anwendung von drei Molecülen Natrium auf ein Molecül Citronsäure stets nur zwei Dritttheile der Citronsäure in die neue Säure umgewandelt werden. Da nun aber in diesem Falle die ganze Menge Citronsäure in Hydrocitronsäure übergeht, so tritt entweder gleichzeitig mit dem Natrium auch der Wasserstoff sofort wieder mit in die Atomgruppe ein, oder die Säure und das Natriumsalz haben gleichermassen das Vermögen, Wasserstoff aufzunehmen.

Der beschriebene Versuch macht es höchst wahrscheinlich, dass auch bei den früher ausgeführten „Wasserstoffadditionen" an organische Säuren die Gegenwart von Wasser unwesentlich, wenn auch bei Anwendung von Natriumamalgam zweckmässig war.

Das Vorhandensein der Hydrocitronsäure zeigt auch, dass die Citronsäure nicht zu den sogenannten „gesättigten" Verbindungen zähle, und das Molecül der Aconitsäure durch Hinzutritt von vier Einheiten der Elemente von $H_2\Theta$ nicht gesättigt wird, ja wie es scheint nicht einmal eine Herabminderung seiner Assimilirungscapacität erfährt, dieses Wassermolecül mithin nicht eigentlich mit dem Kohlenstoff in der gewöhnlichen Weise verbunden sein kann, sondern eben nur wie Krystallwasser angelagert zu sein scheint. Gegen das Ende dieser Mittheilungen wird der Verf. zeigen, dass dieselben Verhältnisse bei Maleïn- und Fumarsäure einerseits und Aepfelsäure andererseits sich wiederholen.

Um Hydrocitronsäure in grossen Mengen zu gewinnen, löst man am besten sehr sorgfältig getrocknete Citronsäure in absolutem Alkohol bis zur Sättigung desselben auf und trägt in diese Lösung für je ein Molecül Citronsäure drei Molecüle Natrium ein. Während man bei Anwendung grösserer Natriumstücke eine sehr heftige, ja gefährliche Reaction erwarten sollte, verläuft diese gerade dann sehr heftig und unter starker Erwärmung, die durch Kühlen nicht mehr zu mässigen ist, wenn das Natrium in nur etwa erbsengrossen Stücken angewandt wurde. Bei Beobachtung der angeführten Umstände kann man ganz ruhig alles Natrium zugleich eintragen, und den beschickten Kolben lose verkorkt stehen lassen, bis das Natrium völlig verschwunden ist. Anfänglich ist öfteres Umschütteln vortheilhaft; gegen das Ende der Reaction tritt leicht dadurch starke Erhitzung und Sieden des Alkohols ein. Wird die Masse von dem ausgeschiedenen Natriumsalze zu dickflüssig, so ist ein erneuter mässiger Zusatz von Alkohol zu empfehlen. Gewöhnlich ist die Reaction nach etwa 6 Tagen beendet.

Nachdem die Reaction beendet, ward durch Abdestilliren des Alkohols das Natriumsalz rein gewonnen, daraus die neue Säure durch essigsaures Blei gefällt und aus dem gut ausgewaschenen Niederschlag das Blei mittelst Schwefelwasserstoff zuletzt unter Erwärmen entfernt, filtrirt, und zur Trockne verdampft. Die Hydrocitronsäure $\Theta_6H_{10}\Theta_7$

blieb dann als zähe Masse zurück, die nach längerem Stehen über Schwefelsäure oder im Vacuo zuerst in durchsichtigen Krystallen anschiesst, die unter dem Mikroskope als sehr kleine, gut ausgebildete Säulchen erscheinen, von denen es unentschieden blieb, ob sie dem rhombischen oder dem klinorhombischen Systeme angehören. Durch längeres Stehen über Schwefelsäure verlieren die Krystalle ihre Durchsichtigkeit, und bilden dann eine porcellanartige harte Masse von eigenthümlichem, butterähnlichem Geruche. Die zähe Masse, welche man beim Eindampfen auf dem Wasserbade erhält, erstarrt beim Reiben der Gefässwände sehr rasch und unter beträchtlicher Wärmeentwicklung. In Alkohol und Aether ist die Säure unlöslich, so dass sie durch Alkohol aus ihrer wässrigen Lösung gefällt werden kann. Sie gleicht darin der Schleimsäure, von der sie sich durch den Mindergehalt von 1 Mol. Sauerstoff unterscheidet, und so ein Mittelglied zwischen dieser und der Citronsäure bildet:

$$\underbrace{C_6H_8O_7}_{\text{Citronsäure}} \quad \underbrace{C_6H_{10}O_7}_{\text{Hydrocitronsäure}} \quad \underbrace{C_6H_{10}O_8}_{\text{Schleimsäure.}}$$

Beim Erhitzen auf 100° schmilzt die Hydrocitronsäure, krystallisirt aber wieder beim Stehen an der Luft, an der sie endlich zerfliesst. Die Hydrocitronsäure giebt mit essigsaurem Blei einen weissen, zuerst amorphen, beim Erwärmen in hübschen mikroskopischen Säulchen krystallisirenden Niederschlag, der in Wasser und Essigsäure unlöslich ist. Nach dem Neutralisiren giebt sie mit den Lösungen von Chlorbaryum und Chlorcalcium ebenfalls weisse Niederschläge, von denen das Kalksalz in Essigsäure nur sehr schwer löslich ist, während sich das Baryumsalz darin leicht löst. Mit Zinkchlorid giebt die Lösung einen weissen krystallinischen, mit schwefelsaurer Kupferlösung einen blassgrünen Niederschlag. Mit Eisenchlorid entsteht ein hellgelber Niederschlag, der sie besonders leicht von der Citronsäure zu unterscheiden gestattet. Mit Silbernitratlösung giebt die neue Lösung der Säure eine weisse amorphe Fällung, die beim Erhitzen mit Wasser zu einer zähen Masse wie äpfelsaures Blei zusammenschmilzt, die den Gefässwänden anklebt, und rasch unter Bildung eines Silberspiegels zersetzt wird. Auch das Sonnenlicht bewirkt die Bildung eines sehr schönen Silberspiegels in der Flüssigkeit, worin sich das Silbersalz vertheilt findet.

Die Hydrocitronsäure ist wie die Citronsäure *eine dreibasische Säure*. Der Verf. hat bis jetzt nur neutrale Salze untersucht. Unter diesen ist besonders das Natriumsalz $C_6H_7Na_3O_7 + 5^1/_2 H_2O$ durch seine ausgezeichnete Krystallform ausgezeichnet, die nach Carius rhombische säulenförmige Combinationen sind, welche stets mit einem Ende der Säule aufwachsen und sehr gut spiegeln. Ferner hydrocitronsaures Baryum: $C_6H_7Ba_3O_7 + 2^1/_2 H_2O$, hydrocitronsaures Calcium: $C_6H_7Ca_3O_7 + 3H_2O$, beide lufttrocken; hydrocitronsaures Blei, bei $100^0 = C_6H_7Pb_3O_7$; hydrocitronsaures Silber, bei $60^0 = C_6H_7Ag_3O_7 + H_2O$.

Durch trockene Destillation der Hydrocitronsäure erhält man eine *Pyrosäure*, die ein krystallisirendes, aber zerfliessliches Kaliumsalz bildet, und dessen wässrige Lösung mit Chlorbaryum einen weissen amorphen Niederschlag, mit Chlorcalcium aber keine Fällung giebt. Mit essigsaurem Blei zeigt es dieselbe Reaction wie Aepfelsäure, ein unter siedendem Wasser zu einer zähen Flüssigkeit zusammenschmelzendes Bleisalz. Mit Eisenlösung entsteht ein rothbrauner, dicker Niederschlag, mit schwefelsaurem Zink eine weisse Fällung. Das Silbersalz löst sich in der Siedehitze in Wasser auf und schwärzt sich.

Die Darstellung eines ersten Bromsubstitutionsproductes der Hydrocitronsäure und die Ueberführung derselben in Schleimsäure ist bis jetzt noch nicht gelungen.

Aepfeläure, in alkoholischer Lösung der Einwirkung von Natrium unterworfen, giebt das Natriumsalz einer neuen, der Hydrocitronsäure stark ähnelnden Säure. Dieselbe ist gleichfalls in Alkohol und Aether unlöslich und an der Luft zerfliesslich. Ueber Schwefelsäure trocknet sie zu einer porcellanartigen krystallisirten Masse ein, die nicht minder hart ist wie Hydrocitronsäure. Ihre Reactionen mit den Metalllösungen sind denen der Aepfelsäure sehr ähnlich; wesentlich unterscheidet sie sich jedoch von dieser durch den hellgelben voluminösen Niederschlag, welchen ihre neutrale Lösung in Eisenchlorid hervorbringt. Diese Säure ist nicht unzersetzt flüchtig. Wegen Mangel an Material konnte der Verf. sie bis jetzt nicht ausführlich untersuchen. Ihr Kalksalz erhielt er durch Sättigen der freien Säure mit Kalkwasser und Eindampfen auf dem Wasserbade in durchsichtigen stark glänzenden Krystallen $C_7H_6Ca_2O_5 + 2\frac{1}{2}H_2O_6$, die, obwohl bei 100° gewonnen, in kaltem und heissem Wasser wieder vollständig löslich waren.

*Bernsteinsäure*, die in Alkohol gelöst ist, wirkt sehr heftig auf Natrium ein. Es entsteht nur bernsteinsaures Natrium. Die *Weinsäure* dagegen erleidet eine, doch wie es scheint, nur theilweise Veränderung, indem eine *neue* Säure entsteht. Fällt man nämlich das erhaltene Natriumsalz mit essigsaurem Blei, dampft die vom Auswaschen des Bleisalzes erhaltenen Waschwässer zu einem kleinen Volum ein und versetzt dann mit Alkohol, so scheidet sich ein amorphes Bleisalz aus, das mit Alkohol gewaschen und dann durch Schwefelwasserstoff zerlegt werden kann. Nach dem Eindampfen des durch Schwefelblei erhaltenen Filtrates und Trocknen über Schwefelsäure erhält man *eine krystallisirte Säure*, die ebenfalls wie die Hydrocitronsäure *in Alkohol unlöslich ist* und wie jene in neutraler Lösung mit Eisenchlorid einen starken dunkelbraunen Niederschlag giebt; *mit Kalisalzen giebt sie keine Fällung*. Das Kaliumsalz zeigt unter dem Mikroskope nicht die characteristischen Formen des Weinsteins. Mit Barytwasser gesättigt bildet diese Säure ein amorphes Salz, das bei längerem Erhitzen mit Wasser auf 100° als sandiges Pulver zu Boden fällt. Ihr Silbersalz ist in Wasser unlöslich, schwärzt sich, wenn es dem Lichte längere Zeit ausgesetzt wird, *verändert sich jedoch nicht beim Kochen mit Wasser oder wässrigem Ammoniak.*

Schliesslich macht der Verf. darauf aufmerksam, dass für Aepfelsäure und Citronsäure, wenn c die Summe der Kohlenstoffmoleküle, h die der Wasserstoffmoleküle und o die der Sauerstoffmoleküle entweder der einen oder der andern Säure bedeutet, für beide $c + h = 20$ gilt. Bezeichnet man die gleichen Werthe für eine der Säuren mit $c'$, $h'$ und $o'$, so ist $\frac{c + h}{c' + h'} = \frac{o}{o'}$. Dieselben Beziehungen finden sich bei der Fumar- und Maleïnsäure und bei der Aconitsäure wieder. Merkwürdigerweise gilt diese Gleichung auch für die Komensäure.

---

## Ueber die Abkömmlinge der Oelsäure.

Von Otto Overbeck.

(Ann. Ch. Pharm. 140, 39.)

Diese Abhandlung schliesst sich an die Mittheilung diese Zeitschrift N. F. 1, 509 an. Um die mit 2 Atomen Brom vereinigte Oelsäure (Oelsäuredibromid $\Theta_{18}H_{34}Br_2\Theta_3$) zu reinigen, wird sie mit einer 1 Proc. Kali enthaltenden wässrigen Lauge gewaschen, der abgeschiedene weisse Seifenkuchen in verdünntem Alkohol gelöst und durch Salzsäure zerlegt. Die Säure zersetzt sich bei 200° und oxydirt sich nicht an der Luft. Unter nicht erforschten Umständen nimmt die *rohe* Oelsäure bei gleicher Behandlung mehr Brom auf und bildet kleine Nadelgruppen von $\Theta_{18}H_{35}Br_3\Theta_2$, die bei 93° schmelzen.

*Monobromölsäure* $\Theta_{18}H_{33}Br\Theta_2$ entsteht, wenn man das Oelsäuredibromid mit 2 Aeq. Kalihydrat in alkoholischer Lösung behandelt. Das sich abscheidende Bromkalium entspricht einem Verluste des Dibromids von einem Atom Brom. Die so erhaltene Säure bildet ein farbloses, in Wasser unlösliches, in Alkohol und Aether lösliches Oel; dies ist aber nicht die ganz reine Monobromölsäure, da sich aus dem Oel weisse Krystalle absetzen, die bei 35—36° schmelzen und etwas zu wenig Brom für die Monobromölsäure enthalten, während das Oel zu viel Brom enthält. Der Verf. meint, die Krystalle seien Monobromölsäure mit etwas Stearolsäure vermengt und die ölige Säure enthalte noch Dibromid. Bei Behandlung der Monobromölsäure mit Natriumamalgam scheint Oelsäure zu entstehen.

*Stearolsäure* $\Theta_{18}H_{32}\Theta_2$. Die schon früher beschriebene, nach folgender Gleichung $\Theta_{18}H_{33}Br\Theta_2 + KH\Theta$ (in alkoholischer, schlechter in wässriger Lösung) $= KBr + H_2\Theta + \Theta_{18}H_{32}\Theta_2$ erhaltene, sehr beständige Säure bildet Alkalisalze, die sich in heissem Wasser zu einem klaren Seifenschleim lösen. Das Ammoniaksalz bildet nach dem Kochen seiner Lösung ein in Nadeln krystallisirendes saures Salz. Die Stearolsäure nimmt keinen Wasserstoff auf.

Bei diesen Versuchen kann das Brom nicht wohl durch Chlor

ersetzt werden, da es weiter greifend einwirkt, also nicht glatt Oelsäuredichlorid bildet und sich schwer vertreten lässt. Aus dem Angelicasäuredibromid konnte keine der Stearolsäure entsprechende Säure erhalten werden.

*Stearolsäuredibromid* $C_{18}H_{32}Br_2O_2$ ist auch schon früher beschrieben.

*Stearolsäuretetrabromid* $C_{18}H_{32}Br_4O_2$ entsteht bei Vereinigung der Stearolsäure mit 4 Aeq. Brom unter Mitwirkung des Sonnenlichtes. Die Verbindung ist fest und wird zur Reinigung mit Kali verseift und durch Salzsäure wieder abgeschieden und aus Alkohol umkrystallisirt. Die Säure bildet glänzende, farblose, grosse Blätter. Beim Reiben werden die Blätter schmierig und bei 70° zu einer schwer erstarrenden klaren Flüssigkeit. — Sehr *schwierig*, erst bei 10stündigem Erhitzen von Stearolsäuredibromid mit alkoholischer Kalilauge auf 160°, entsteht eine ölige Säure und etwas Stearolsäure. Auch das Stearolsäuretetrabromid bildet unter diesen Umständen ein Oel.

*Monobromölsäuredibromid* $C_{18}H_{33}Br_3O_2$ entsteht wenig glatt bei ber Vereinigung von Brom mit Monobromölsäure als eine ölige, in Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit. Alkoholische Kalilauge entzieht dieser Verbindung nach und nach Brom und bildet endlich, besonders wenn die Zersetzung durch Wärme unterstützt wird, *Stearolsäure.*

*Elaïdinsäuredibromid* geht ebenfalls beim langen Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge auf 180° in *Stearolsäure* über. (Die Elaïdinsäure konnte nicht, wie angegeben wird, durch schweflige Säure erhalten werden.)

Rothe, rauchende Salpetersäure, tropfenweise zu kalter Stearolsäure gesetzt, giebt unter Entbindung von Untersalpetersäure 1. *Stearoxylsäure* ($C_{18}H_{32}O_4$), 15 20 Proc., 2. *Azelsäure* $C_9H_{16}O_4$ in geringer Menge, und 3. ein *Oel* $C_9H_{16}O_3$ als Hauptmenge.

*Stearoxylsäure* $C_{18}H_{32}O_4$. Aus dem Säurengemisch wird die Azelsäure durch warmes Wasser ausgezogen und dann die Stearoxylsäure durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Sie bildet schiefe, rhombische, gelbliche Tafeln. Sie schmilzt bei 86°, ist in kaltem Alkohol wenig, in Aether leicht löslich. Sie verbindet sich *nicht* mit Brom, und ist einbasisch. $C_{18}H_{31}AgO_4$ entsteht aus der heissen alkoholischen Lösung der Säure mit salpetersaurem Silber. Es bildet mikroskopische, in Alkohol wenig lösliche, bei 120° beständige Nadeln. $(C_{18}H_{29}O_2)_2H_4BaO_6$ scheidet sich als halbfester Niederschlag beim Vermischen vom Ammoniaksalz mit Chlorbaryum ab. Mit Aether behandelt wird das Salz fest und kann dann getrocknet werden. Mit der Stearoxylsäure homolog sind folgende zweibasische Säuren: Fumarsäure, Maleïnsäure, Citraconsäure, Stacon-, Mesaconsäure und Camphersäure.

*Azelsäure* $C_9H_{16}O_4$ (und ihr Aldehyd $C_9H_{16}O_3$).

Die nach der ersten Krystallisation der Stearoxylsäure abfiltrirte Mutterlauge spaltet sich nach einiger Zeit in zwei Schichten, ein am

Boden liegendes Oel und eine alkoholische Lösung. Trennt man diese und reinigt das Oel durch Uebertreiben mit Wasserdämpfen, so zeigt es folgende Eigenschaften: es ist leicht flüssig, leichter als Wasser und darin unlöslich, löslich in Alkohol und Aether und verseift nicht mit Alkalien. Seine alkoholische Lösung giebt, mit einem Tropfen Ammoniak versetzt, einen beim Erhitzen sich schwärzenden Niederschlag. Salpetersäure verändert das Oel nicht, aber Brom und Wasser führen es langsam in Azelsäure über. Das körnige Silbersalz dieser Säure und ihre Eigenschaften zeigten, dass diese Säure die von Arppe untersuchte Azelsäure ist.

Die aus der Erucasäure erhaltene wasserstoffärmere Säure bildet eine der Stearoxylsäure entsprechende Säure $C_{11}H_{20}O_4$.

Wird Oelsäuredibromid mit feuchtem gefälltem Silberoxyd zusammengerieben, so entsteht unter Erwärmung hauptsächlich *Oxyölsäure*. Die sich erhärtende Masse, mit Wasser sehr anhaltend ausgekocht und dann mit Salzsäure zersetzt, liefert ein Oel, in dem sich eine *sehr geringe* Menge von Krystallen absetzt. Dies Oel, in ein Barytsalz übergeführt und dies Salz mit Aether ausgezogen, hinterlässt etwas Barytsalz, aus dem Salzsäure feste Isodioxystearinsäure abscheidet, während das gelöste Barytsalz ölige *Oxyölsäure* $C_{18}H_{34}O_3$ liefert, verunreinigt mit einer Spur der festen Säure und unzersetztem Bromid. Die Oxyölsäure verbindet sich mit Brom.

*Isodioxystearinsäure* $C_{18}H_{36}O_4$. Die Darstellung dieser Säure gelingt leicht durch anhaltendes Kochen der Oxyölsäure mit verdünnter Kalilauge, da diese dann Wasser aufnimmt. Die Säure bildet, mit Salzsäure abgeschieden und aus Alkohol oder Aether umkrystallisirt, Krystallblätter, die aus rhombischen Tafeln bestehen. Die Säure schmilzt bei 126° und erstarrt alabasterartig und verkohlt erst bei 260°. Das Ammoniumsalz bildet unbeständige Nadeln. $(C_{18}H_{33}O)_2 H_4CaO_6 + H_2O$, aus einer alkoholischen Lösung der Säure und essigsaurem Calcium erhalten, bildet rhombische Blätter und verliert bei 130° das $H_2O$. $(C_{18}H_{33}O)_2H_4BaO_6$, aus dem Ammoniumsalz mit essigsaurem Baryum in wenig Alkohol erhalten, bildet einen körnigen, in Wasser und Alkohol unlöslichen, in Aether spurenweise löslichen Niederschlag. $C_{18}H_{35}AgO_4$ entsteht aus der alkoholischen Ammoniumsalzlösung mit salpetersaurem Silber als flockiger, in Alkohol unlöslicher, in Aether etwas löslicher Niederschlag. Mit Brom verbindet sich die Isodioxystearinsäure nicht, mit Jodwasserstoff und etwas Phosphor auf 130° erhitzt bildet sie eine ölige Säure, die sich mit Brom verbinden kann und wahrscheinlich Oelsäure ist. Mit Dreifachchlorphosphor giebt sie eine Flüssigkeit, die mit Wasser wieder Isodioxystearinsäure liefert. Die Isodioxystearinsäure stellt der Verf. in eine Reihe mit der Glycerin- und Glyoxylsäure, sie ist demnach eine dreiatomige-einbasische Säure.

---

# Ueber die Entwicklung von Gasen aus ihren übersättigten Lösungen.

Von D. Gernez.

(Compt. rend. 63, 883.)

Uebersättigte Gaslösungen erhält man leicht, wenn man eine Flüssigkeit unter bestimmtem Druck mit Gas sättigt und dann die Temperatur erhöht oder den Druck vermindert. Giesst man eine solche Lösung in irgend ein Gefäss, so bedeckten sich die Wände desselben sofort mit einer Menge Gasblasen, welche sich rasch vergrössern und dann entweichen. Jeder in die Lösung eingetauchte feste Körper wird gleichfalls mit Gasblasen umgeben. Man schreibt diese lange bekannte Erscheinung allgemein der rauhen Oberfläche der festen Körper zu, indem man annimmt, dass im Innern der Flüssigkeit die Gasmolecüle von allen sie umgebenden flüssigen Molecülen in gleicher Weise angezogen werden und deshalb kein Grund vorhanden ist, dass das Gas sich entwickle; an den Wänden aber werden die Gasmolecüle einerseits von den flüssigen, andererseits von den festen Molecülen angezogen und da die Wirkung der letzteren schwächer als die der anderen ist, so muss sich das Gas entwickeln. Die Versuche des Verf. zeigen, dass diese Erklärungsweise nicht die richtige sein kann,

1. weil feste Körper, um welche sich Gasblasen bilden, diese Eigenschaft nach einiger Zeit verlieren;

2. weil feste Körper, welche längere Zeit in Wasser gelegen haben, gar keine Wirkung ausüben;

3. weil feste Körper diese Eigenschaft durch Erhitzen verlieren. Ein erhitzter Platindraht ist an der Stelle, wo er erhitzt wurde, inactiv, nur die nicht erhitzten Theile bewirken Gasentwicklung. Selbst Platinschwamm verliert jede Wirkung, wenn er vorher zum Rothglühen erhitzt und dann sofort in Wasser getaucht wird, welches längere Zeit im Sieden gehalten ist;

4. weil feste Körper, welche nicht mit der Luft in Berührung gewesen sind, keine Wirkung ausüben. Schüttet man auf eine übersättigte Alaunlösung nach dem Erkalten eine Schicht Selterswasser, führt dann durch diese hindurch ein feines Stäbchen, dessen Ende mit einem Alaunstück in Berührung war, in die Alaunlösung, so bildet sich an dem Stäbchen sofort ein sich rasch vergrössernder Krystall. Hebt man diesen nun in die Schicht von Selterswasser, so bewirkt er durchaus keine Gasentwicklung;

5. weil die Luft und Gase die Entwicklung der gelösten Gase bewirken. Bringt man eine an einer Seite verschlossene, fast capillare Röhre, welche man vorher unwirksam gemacht hat, mit ihrem offenen Ende in eine Kohlensäurelösung, so entwickelt sich sofort Gas, aber nur an den Stellen, wo die Lösung mit der Luftsäule in Berührung kommt. Diese Wirkung der Luft ist nicht dem Gehalte an Kohlen-

säure zuzuschreiben. Es ist nicht nöthig, dass das Gas, welches mit der übersättigten Lösung in Berührung gebracht werde, dasselbe sei, wie das gelöste. Eine übersättigte Stickoxydlösung entwickelt, in Berührung mit reiner Luft, ebenfalls sofort Gas.

Die Wirkung der festen Körper auf die übersättigten Gaslösungen lässt sich in Uebereinstimmung mit diesen Versuchen auf folgende Weise erklären. Jeder feste Körper, so gut er auch polirt ist, besitzt Unebenheiten, welche eine Art Netz von Capillargängen bilden, in welche die umgebenden Gase eindringen und sich darin häufig in beträchtlicher Quantität condensiren. Diese eingeschlossenen Gase sind es, welche auf die gelösten Gase wirken und das Aufbrausen ist deshalb um so stärker, je zahlreicher die Unebenheiten des festen Körpers sind. In allen Fällen aber dauert die Gasentwicklung nicht beständig fort, denn jede Gasblase führt eine kleine Quantität des Gases, welches ihre Entstehung bewirkt hat, mit fort und in Folge davon wird die Wirkung langsamer und hört dann vollständig auf.

Diese Wirkung der freien Gase auf die gelösten erklärt manche Erscheinungen, so namentlich, dass ein Luftstrom aus einer Lösung rasch alles darin gelöste Gas entfernt und dass eine Gaslösung an der Luft allmälig schwächer wird.

Auch die merkwürdigen Zersetzungen mancher wenig beständigen Körper lassen sich auf ähnliche Weise erklären. Wenn man eine saure Lösung von Wasserstoffsuperoxyd mit Luft in verschlossenen Gefässen schüttelt, findet sofort eine reichliche Sauerstoffentwicklung statt und alle die festen Körper, welche unter gewöhnlichen Umständen das Wasserstoffsuperoxyd zersetzen, ohne selbst eine Veränderung zu erleiden, verlieren diese Fähigkeit, wenn sie auf eine der obigen Weisen von Luft befreit sind. Sehr schön lässt sich dieses mit Platindrähten beobachten, welche unter gewöhnlichen Umständen eine reichliche Gasentwicklung bewirken, während man an ihrer Oberfläche auch nicht eine einzige Gasblase entstehen sieht, wenn sie vorher geglüht und dann längere Zeit in Wasser eingetaucht gewesen sind. Der Versuch lässt sich auch mit Platinschwamm ausführen, aber es ist weit schwieriger daraus alle Luft auszutreiben.

---

## Ueber die Oxyde des Niobs.

Von Marc Delafontaine.

(Arch. phys. nat. Oct. 1866.)

1. *Nioboxyd* $NbO_2$. Nach H. Rose reducirt Wasserstoff die Niobsäure theilweise, aber der Gewichtsverlust ist sehr schwach. Als der Verf. reine Niobsäure in einen Strom von reinem, trocknem Wasserstoffgas 1—2 Stunden zum Weissglühen erhitzte, wurde sie schwarz

und verlor 5,96 Proc. an Gewicht. Diese Gewichtsabnahme ist geringer, wenn die Niobsäure Tantalsäure enthält, denn die letztere bleibt bei gleicher Behandlung ganz unverändert und wenn man einen kleinen Verlust beobachtet, so rührt dieser von Spuren von Schwefelsäure her, die sehr schwer zu entfernen sind. — Das aus reiner Niobsäure erhaltene Product ist ein dichtes, homogenes Pulver von schwarzer Farbe mit einem schwach bläulichen Stich. An der Luft verändert es sich unter gewöhnlichen Umständen nicht, verbrennt aber unter Erglimmen bei dunkler Rothglühhitze. Wasser, Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure und Königswasser greifen es weder in der Kälte, noch bei Siedhitze an. Auch Kalilauge scheint es nicht zu verändern. Jod wirkt unter 200° nicht darauf ein. Die Zusammensetzung wurde aus dem Gewichtsverluste bei der Darstellung geschlossen. Es kann betrachtet werden als ein Oxyd des Radicals NbO, welches grosse Aehnlichkeit mit dem Uranyl zeigt.

2. *Nioboxydul* NbΘ. Wenn man das Kalium- oder Natriumnioboxyfluorür mit Natrium zersetzt, so erhält man ein schwarzes Pulver, welches von H. Rose beschrieben ist und von diesem Chemiker für das Niob selbst gehalten wurde. Aus den Arbeiten von Rose folgt, dass man bei der Isolirung dieses sogenannten Niobs nicht immer ein ganz constantes Product erhält, obgleich die Unterschiede gewöhnlich nicht sehr beträchtlich sind und die Eigenschaften wenig variiren. Der Verf. hat zwei Proben dieses sogenannten Niobs untersucht, von denen die eine aus der Sammlung von St. Claire Deville stammte, die andere von ihm selbst auf die obige Weise dargestellt war. Beide waren characterisirt durch eine vollständige Unveränderlichkeit an der Luft, gegen Wasser, Alkalien und starke Säuren, selbst bei Siedhitze, an der Luft verbrannten sie bei dunkler Rothglühhitze wie Zunder zu Niobsäure und wurden, im Chlorgasstrome erhitzt, in weisses Oxychlorür verwandelt. Das reine Niob absorbirt, um in Niobsäure überzugehen, 29,85 Proc. seines Gewichtes Sauerstoff. Rose beobachtete eine Gewichtszunahme von 20,61—22,16 Proc. Das Niob von Deville und das des Verf.'s nahmen nur 17—19,3 Proc. zu, aber beim Behandeln mit Chlor hinterliessen sie einen Rückstand von fremder Substanz. Wurde dieser in Rechnung gebracht, so erhielt man annähernd die von Rose beobachtete Gewichtszunahme. Alle diese Thatsachen deuten darauf hin, dass das Niob von Rose nicht das Metall, sondern ein Oxyd NbΘ sei, welches beim Uebergange in Niobsäure 22,64 Proc. an Gewicht zunehmen muss. Die Reaction des Natriums auf das Oxyfluorür erfolgt demnach nach der Gleichung:

$$NbΘFl_3 + 2KFl + 3Na = 3NaFl + 2KFl + NbΘ.$$

Mit dem Nioboxydul sind unzweifelhaft identisch die Oxyde, welche Deville bei der Einwirkung von Magnesium auf das Oxychlorür und von Natrium auf niobsaures Kalium erhielt.

3. *Schwefelniob.* Rose hat Schwefelniob durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf das weisse Chlorür oder von Schwefelkohlen-

stoff auf Niobsäure dargestellt. Die so erhaltenen Producte haben keine constante Zusammensetzung, sie enthalten 29,9—33,85 Proc. Schwefel. Ihre Darstellungsweise macht es sehr wahrscheinlich, dass sie im Wesentlichen aus einem *Oxysulfür* $(Nb\Theta)_2S_3$ bestehen, welches 30,38 Proc. Schwefel enthält.

---

## Einwirkung der Hitze auf das Benzol und analoge Kohlenwasserstoffe.

Von Berthelot.[1])

(Compt. rend. 63, 834.)

1. *Styrol* $C_8H_8$ oder $C_6H_4[C_2H_2(H_2)]$. Reines Styrol zersetzt sich bei Rothglühhitze theilweise unter Bildung von Benzol und Acetylen: $C_8H_8 = C_6H_6 + C_2H_2$. Die erhaltene Flüssigkeit besteht im Wesentlichen aus Benzol und unverändertem Styrol. Das Acetylen tritt theils in freiem Zustande, theils in Form von Polymeren auf. Umgekehrt liefert das Benzol beim Erhitzen mit Acetylen eine gewisse Menge Styrol, wiewohl dieser Kohlenwasserstoff nicht das Hauptproduct ist.

2. *Styrol und Wasserstoff.* Der Verf. hat beide Körper eine Stunde lang in einer zugeschmolzenen Glasröhre auf einander einwirken lassen und Benzol und Acetylen erhalten. Die Quantität des letzteren ist viel geringer, als die des Benzols, da die grösste Menge des Wasserstoffs in freiem Zustande bleibt. Es finden hier gleichzeitig zwei Reactionen statt:

$$C_8H_8 + H_2 = C_6H_6 + C_2H_4$$
$$\text{und } 3(C_8H_8) = 4(C_6H_6).$$

Bei der letzteren Reaction spaltet sich das Styrol zuerst in Benzol und Acetylen und das Acetylen geht dann durch Condensation ebenfalls in Benzol über.

3. *Styrol und Aethylen.* Es wurden Benzol und Naphtalin in reichlicher Menge erhalten. Das Benzol entsteht durch Zersetzung des Styrols für sich, das Naphtalin aber ist ein Product der Einwirkung des Aethylens auf dasselbe:

$$C_6H_4[C_2H_2(H_2)] + C_2H_2(H_2) = C_6H_4[C_2H_2(C_2H_2)] + 2H_2.$$

4. *Styrol und Benzol.* Ein Gemisch dieser beiden Körper lieferte als Hauptproduct eine ansehnliche Menge Anthracen und als Nebenproducte Naphtalin und einen dem Diphenyl ähnlichen Kohlenwasserstoff. Das Anthracen bildet sich nach der Gleichung:

$$C_6H_4[C_2H_2(H_2)] + C_6H_4(H_2) = C_6H_4[C_6H_4(C_2H_2)] + 2H_2.$$

---

1) Fortsetzung der Abhandlung diese Zeitschr. N. F. 2, 707.

5. *Benzol und Naphtalin.* Bei Rothglühhitze findet keine wahrnehmbare Wechselwirkung statt, bei Weissglühhitze entsteht viel Anthracen.

$$C_6H_4[C_2H_2(C_2H_2)] + 3C_6H_4(H_2) = 2C_6H_4[C_6H_4\ C_2H_2)] + 3H_2.$$

6. *Diphenyl* $C_{12}H_{10}$ spaltet sich in einer zugeschmolzenen, mit Wasserstoff gefüllten und zum Rothglühen erhitzten Röhre theilweise unter Bildung von Benzol und Chrysen

$$3(C_{12}H_{10}) = 3C_6H_6 + C_{18}H_{12}.$$ [1]

---

# Einwirkung des Kaliums auf die Kohlenwasserstoffe.

Von Berthelot.

(Compt. rend. 63, 836.)

Ebenso wie das Acetylen (s. diese Zeitschr. N. F. 2, 214) werden auch andere Kohlenwasserstoffe vom Kalium unter Bildung eigenthümlicher Verbindungen angegriffen. Dahin gehören 1. das Cumol im Steinkohlentheer, 2. der Kohlenwasserstoff im Steinkohlentheer, welcher zwischen dem Cumol und dem Naphtalin übergeht, 3. das Naphtalin, 4. das Diphenyl, 5. das Anthracen u. s. w. Das Styrol geht gleich beim Beginne der Einwirkung in Metastyrol über. — Um die Naphtalinverbindung darzustellen bringt man Naphtalin und ein Stückchen Kalium in eine Proberöhre und erhitzt das Ganze zum Schmelzen. Sofort überzieht sich das Naphtalin mit einer schwärzlichen Kruste, welche man mit einem Glasstabe entfernt um den Contact mit dem Kalium wieder herzustellen. Auf diese Weise gelingt es, fast die ganze Menge des Kaliums in diese Verbindung überzuführen. Die Reaction erfolgt ohne Wasserstoffentwicklung, also durch Addition. Man kocht darauf die Masse mit Benzol aus, um überschüssiges Naphtalin zu entfernen und erhält so ein schwarzes Pulver, welches immer noch eine gewisse Quantität freies Kalium enthält. Abstrahirt man davon, so möchte sich die Zusammensetzung der Sub-

---

1) Es ist sehr zu bedauern, dass die schönen Resultate, welche der Verf. erhalten zu haben glaubt, nicht mit der erforderlichen wissenschaftlichen Genauigkeit festgestellt sind. Weder in dieser, noch in einer der früheren Abhandlungen über diesen Gegenstand finden wir eine Andeutung, dass auch nur eine einzige quantitative Bestimmung ausgeführt sei. Jeder Chemiker aber weiss, dass namentlich bei den aromatischen Verbindungen bloss qualitative Reactionen zu den gröbsten Täuschungen Veranlassung geben können. Vor allen Dingen wäre es wünschenswerth zu wissen, in welchem Verhältniss die Quantität der einzelnen Zersetzungsproducte zu der der angewandten Substanzen steht. Die Ausdrücke des Verf.'s „en partie", „très abondant" u. s. w. sind sehr relativ und geben darüber keinen Aufschluss. F.

stanz der Formel $C_{10}H_8K_2$ nähert. Wasser zersetzt sie unter Bildung von Kalihydrat in einen Kohlenwasserstoff, der viel leichter schmelzbar, als das Naphtalin ist ($C_{10}H_{10}$?), dem aber stets noch Naphtalin beigemengt ist. — Der Verf. glaubt, dass diese Metallverbindungen in naher Beziehung zu den blauen Verbindungen stehen, welche sich bei der Einwirkung der Alkalimetalle auf Chlor- und Bromverbindungen bilden und von vielen Chemikern und namentlich von **Bouis** bei seiner Untersuchung des Caprylalkohols beobachtet sind. Der Verf. hat eine ähnliche Verbindung bei der Darstellung des Aethylbenzols beobachtet. Diese Verbindungen enthalten die Elemente der Kohlenwasserstoffe verbunden mit den Chloralkalien und den Alkalimetallen; beim Behandeln mit Wasser werden ihnen die freien Metalle entzogen und sie lösen sich darin ohne Gasentwicklung auf. Der bei der Darstellung des Aethylbenzols erhaltenen Verbindung giebt der Verf. die Formel $C_8H_9Na,NaBr$.[1])

---

## Ueber die Additionsderivate der Itaconsäure und ihrer Isomeren.

Von Th. Swarts.[2])

(Bull. de l'acad. roy. de Belg. 19.)

I. *Derivate der Itaconsäure.* — *Itamonochlorbrenzweinsäure* $C_5H_7ClO_4$. Pulverförmige Itaconsäure wird in zugeschmolzenen Röhren mit dem doppelten Gewicht sehr concentrirter Salzsäure 3 Stunden auf ungefähr 130° erhitzt. Um das Herausbringen des Productes zu erleichtern, lässt man die Röhren nur auf etwa 50° erkalten und stört die Krystallisation durch Schütteln und Abkühlen. Es scheidet sich dann ein Krystallpulver ab, welches man auf einem Trichter abtropfen lässt, mit kaltem Wasser rasch wäscht und dann auf dem Wasserbade in möglichst wenig Wasser löst. Beim Erkalten krystallisirt die Verbindung in weissen, glanzlosen Warzen, welche man auf Fliesspapier trocknet. Aus Alkohol erhält man etwas glänzendere, der Brenzweinsäure ähnliche Krystalle. Die Ausbeute beträgt etwa die Häfte der theoretischen Menge. Die Säure ist geruchlos, besitzt einen angenehm sauren Geschmack, schmilzt bei 140 – 145° und bleibt

---

1) Da der Verf. nicht angiebt, wie er diese Verbindung rein dargestellt und ob er sie analysirt habe, so kann diese Formel keinen andern Werth haben, als den einer Vermuthung des Verf.'s, die übrigens wenig wahrscheinlich ist, weil metallisches Natrium auf reines Aethylbenzol weder in der Kälte noch bei der Siedhitze des Kohlenwasserstoffs irgend welche Einwirkung ausübt und es ganz unversändlich ist, wie eine Verbindung von dieser Formel ohne Wasserzusatz bei der Destillation Aethylbenzol liefern kann. F.

2) Vergl. die vorläufige Mittheilung des Verf. diese Zeitschr. N. F. 1, 52. F.

lange flüssig, sie siedet zwischen 225 und 230° und entwickelt Wasser, Salzsäure und ein Oel, welches augenscheinlich ihr Anhydrid ist, denn es krystallisirt nach einiger Zeit unter Rückbildung der ursprünglichen Säure. Beim Erhitzen auf 150° in einem trocknen Luftstrome verliert sie ein Molecül Wasser und geht in das Anhydrid über, welches der Verf. indess nicht in reinem Zustande erhalten konnte, weil gleichzeitig immer etwas Salzsäure fortgeht. Heisses Wasser zersetzt die Säure. Durch Austausch des Chlors gegen HΘ entsteht eine der Aepfelsäure homologe Säure, welche der Verf. *Itamalsäure* nennt und die er später beschreiben will. Diese Zersetzung findet schon beim Verdunsten der Lösung auf dem Wasserbade theilweise, beim Erhitzen mit viel Wasser auf 150° vollständig statt. Kali, Kalk und Baryt wirken wie das Wasser, wird die Lösung aber mit Ammoniak gesättigt und verdunstet, so erhält man neben Salmiak Mesaconsäure. Beim Behandeln mit Silberoxyd entsteht das Silbersalz einer mit der Itaconsäure gleich zusammengesetzten, aber einbasischen Säure. — Salze der Itamonochlorbrenzweinsäure konnten aus diesem Grunde nicht dargestellt werden. Der Aether $Ɵ_5H_5Cl(Ɵ_2H_5)_2Θ_4$ wurde durch Sättigen der alkoholischen Lösung mit Salzsäure, Fällen und Waschen mit Wasser erhalten und durch Destillation gereinigt. Er bildet eine farblose, in Wasser unlösliche, bitter schmeckende und dem Brenzweinsäure- oder Itaconsäure-Aether ähnlich riechende Flüssigkeit, die bei 250—252° unter Entwiklung von etwas Salzsäure siedet.

*Itamonobrombrenzweinsäure* $Ɵ_5H_7BrΘ_4$, wird in derselben Weise wie die gechlorte Säure erhalten. Die Darstellung ist noch leichter, weil es nicht nöthig ist, mit zugeschmolzenen Röhren zu arbeiten. Itaconsäure wird mit concentrirter Bromwasserstoffsäure in einem mit aufsteigenden Kühler versehenen Ballon eine halbe Stunde im Oelbade auf 160° erhitzt. Beim Erkalten erhält man schwach braun gefärbte Warzen, die durch einmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt werden. — Dieselbe Säure erhält man durch Einwirkung von Brom auf Brenzweinsäure bei 120° in zugeschmolzenen Röhren, aber diese Darstellungsweise ist bei weitem nicht so vortheilhaft und bequem, wie die aus Itaconsäure. — Sie gleicht in allen ihren Eigenschaften der gechlorten Säure, schmilzt bei 130—134°, bleibt lange flüssig und siedet gegen 250° unter Zersetzung. Siedendes Wasser greift sie weniger an, Basen wirken auf sie, wie auf die gechlorte Säure. Beim Behandeln der alkoholischen Lösung mit Salzsäure erhält man nicht den Aether der gebromten, sondern den der gechlorten Säure. Der erstere Aether wird leicht durch Erhitzen eines kleinen Ueberschusses der Säure mit Alkohol auf 110° in zugeschmolzenen Röhren, Waschen mit Wasser und Destillation erhalten. Er lässt sich nicht mit Chlorcalcium trocknen, weil er dadurch zersetzt zu werden scheint. Er siedet bei 270—275° unter theilweiser Zersetzung, ist schwach gelb gefärbt und gleicht im Geruch und bitterem Geschmack dem Itaconsäure-Aether.

*Itamonojodbrenzweinsäure* $Ɵ_5H_7JΘ_4$. Jodwasserstoffsäure ver-

einigt sich mit der Itaconsäure bei mehrstündigem Sieden in einem mit Kohlensäure gefüllten und im Oelbade auf 150° erhitzten Ballon. Die beiden Substanzen müssen im Molecularverhältniss oder ein Ueberschuss von Itaconsäure angewandt werden, sonst bildet sich Brenzweinsäure. — Aus der gefärbten Lösung entfernt man nachher etwas freies Jod mit Quecksilber und lässt über Schwefelsäure verdunsten. Man erhält so kleine gelbe, glanzlose Warzen, gemengt mit glänzenderen Krystallen von Itaconsäure. Letztere werden ausgesucht, der Rückstand mit Wasser gewaschen, zwischen Fliesspapier abgepresst und so oft in kaltem Wasser gelöst und im Vacuum verdunstet, bis man farblose warzige Krystalle erhält. Die Säure ist leicht löslich in Wasser, aber einmal abgeschieden, löst sie sich nur schwierig wieder auf. Sie schmilzt bei 135° und zersetzt sich bei 185° unter Abgabe von Jod. Siedendes Wasser zersetzt sie langsam, Jodwasserstoffsäure führt sie in Brenzweinsäure über.

II. *Derivate der Citraconsäure. — Citramonochlorbrenzweinsäure* $\text{€}_5H_7Cl\Theta_4$. Citraconsäureanhydrid wird mit dem gleichen Volumen starker Salzsäure 2—3 Stunden in zugeschmolzenen Röhren auf 120° erhitzt. Die beim Erkalten sich abscheidende Krystallmasse lässt man abtropfen, presst stark ab, löst in Aether und verdunstet diese Lösung entweder theilweise oder kühlt sie mit einem Kältegemisch ab. Es scheiden sich dann kleine, perlmutterglänzende, fettig anzufühlende Blättchen ab. Diese Säure ist ausserordentlich veränderlich. Sowohl in trocknem Zustande wie in Lösung zersetzt sie sich bei der geringsten Temperaturerhöhung in Salzsäure und Mesaconsäure[1]. Diese Reaction verläuft so glatt, dass der Verf. sie zur Darstellung der Mesaconsäure empfiehlt. Man erhitzt zu dem Zwecke Citraconsäure oder ihr Anhydrid eine Stunde mit der nahezu gleichen Menge rauchender Salzsäure auf 120°, löst den Röhreninhalt in siedendem Wasser und lässt krystallisiren. — Diese Zersetzung macht es unmöglich, den Schmelzpunct der Citramonochlorbrenzweinsäure zu bestimmen. Taucht man die in einer Capillarröhre befindliche Substanz rasch in ein auf 180° erhitztes Bad, so wird sie sofort flüssig, aber gleich darauf unter Abgabe von Salzsäure wieder fest und schmilzt dann erst wieder bei 208°, dem Schmelzpunct der Mesaconsäure. — Beim Erhitzen mit Basen zersetzt sich die Säure, ebenso wie Kekulé's Citradibrombrenzweinsäure nach der Gleichung:

$$\text{€}_5H_7Cl\Theta_4 = HCl + \text{€}\Theta_2 + \underset{\text{Crotonsäure}}{\text{€}_4H_6\Theta_2}.$$

Kocht man mit Soda und destillirt nachher mit Schwefelsäure, so entwickeln sich Dämpfe, die den unangenehmen Geruch der Crotonsäure besitzen. Es gelang dem Verf. nicht, diese Säure zu isoliren, aber durch Verdunsten der mit kohlensaurem Kali behandelten Säurelösung und Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol wurde crotonsaures Ka-

1) Dieses ist der Grund, weshalb der Verf. früher (diese Zeitschr. N. F. 1, 56) glaubte, dass die Citraconsäure sich gar nicht mit Salzsäure vereinige.

lium erhalten, welches mit Silberlösung einen käsigen, in heissem Wasser unter Reduction löslichen Niederschlag gab, dessen Silbergehalt der Formel $C_4H_5AgO_2$ entsprach. — Die Citramonochlorbrenzweinsäure löst sich in kaltem Wasser ohne Veränderung und diese Lösung wird durch salpetersaures Silber nicht gefällt, aber bei gelindem Erwärmen scheidet sich Chlorsilber ab.

*Citrajodbrenzweinsäure.* Es gelang nicht, diese Säure zu isoliren. Wird Citraconsäureanhydrid mit rauchender Jodwasserstoffsäure erhitzt, so erhält man nach dem Erkalten eine stark braun gefärbte Krystallmasse, welche sich beim Versuch, sie zu reinigen, in Jodwasserstoffsäure und Mesaconsäure spaltet. Erhitzt man Citraconsäureanhydrid lange Zeit mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 160°, so entsteht Brenzweinsäure und es lässt sich daher wohl annehmen, dass zuerst als intermediäres Product Citrajodbrenzweinsäure entsteht.

III. *Derivate der Mesaconsäure.* — *Mesamonochlorbrenzweinsäure* $C_5H_7ClO_4$. Mesaconsäure wird mit sehr concentrirter Salzsäure auf 160° erhitzt. Die Reaction ist unvollständig. Nach dem Erkalten findet man in der Röhre noch unveränderte Mesaconsäure, die man von Neuem mit neuer Salzsäure erhitzt und so fort, bis die Umwandlung vollständig ist. Die vereinigten salzsauren Lösungen werden auf dem Wasserbade verdunstet und zur Krystallisation neben Aetzkalk gestellt. Anfänglich scheiden sich gelbliche, glanzlose Warzen von Mesaconsäure ab, welche man in dem Maasse, als sie sich bilden, entfernt, dann erhält man kleine glänzende Krystalle, welche eine Kruste am Boden des Gefässes bilden und in der man leicht gelbliche Puncte von Mesaconsäure wahrnimmt, die man auf mechanischem Wege entfernt. Der Rückstand wird dann abgepresst, in einer kleinen Menge Wasser gelöst und über Schwefelsäure verdunstet. Die Mesachlorbrenzweinsäure bildet kleine abgeplattete, sehr glänzende Krystalle, die viel leichter löslich sind als die Mesaconsäure. Sie schmilzt ohne Veränderung bei 129—130°. Kaltes Wasser verändert sie nicht, siedendes zersetzt sie in Mesaconsäure und Salzsäure, mit Basen gekocht liefert sie Crotonsäure.

---

## Ueber die Einwirkung des Quecksilberäthyls auf monobromessigsaures Aethyl.

Von E. Sell und E. Lippmann.

(Sitzungsber. d. Akad. z. Berlin 1866, 586.)

Die Untersuchungen von Frankland und Duppa (d. Zeitschr. N. F. 1, 395; 2, 270) gaben durch die Vertretung von Aethyl für Wasserstoff in der Essigsäure eine Säure von der Zusammensetzung der Buttersäure.

Da es ferner früher Lieben und Bauer (Sitzungsber. d. Akad. z. Wien. 1862. 45, 549) gelungen ist durch Einwirkung von Mono-

chloräther auf Zinkäthyl eine mit dem Butyläther isomere Verbindung zu erhalten, schien es nicht unwichtig die Einwirkung einer Metallverbindung des Aethyls auf den Monobromessigäther zu untersuchen, um zu entscheiden, ob sich vielleicht auch auf diese Weise eine mit dem buttersauren Aethyl isomere Verbindung bilde.

Da die Einwirkung von Zinkäthyl auf monobromessigsaures Aethyl so heftig ist, dass das Product unter Gasentwicklung in eine kohlige Masse zerfällt, wählten die Verf. das beständigere Quecksilberäthyl, welches sich leicht nach Frankland's Vorschrift in beliebiger Menge darstellen lässt.

Bei gewöhnlicher Temperatur wirken monobromessigsaures Aethyl und Quecksilberäthyl nicht auf einander ein; setzt man sie aber in einem Kölbchen mit aufrechtstehendem Kühler im Oelbade einer Temperatur von 150° aus, so bemerkt man bald eine langsame und regelmässige Gasentwicklung; das Gas wurde durch ein am oberen Ende des Kühlers befindliches Entbindungsrohr aufgefangen und dann mit Brom zusammen gebracht, welches sich direct mit ihm vereinigte.

Das Product, eine ölige Flüssigkeit, stimmte in allen seinen Eigenschaften mit dem Bromäthylen überein, leider aber machte die allzu geringe Menge eine Analyse unmöglich.

Hat nach etwa 8stündigem Erhitzen die Gasentwicklung aufgehört, so schiessen nach Entfernung des Oelbades in der erkaltenden Flüssigkeit gelblich weisse, glänzende Krystallblättchen an, die, abgepresst und aus heissem Alkohol umkrystallisirt, vollkommen weiss wurden. Ihre Analyse ergab Zahlen, die sie als das einfach gebromte Queksilberäthyl $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Br\end{matrix}\right\}Hg$ characterisirten, auch die Eigenschaften der auf diese Weise erhaltenen Verbindung stimmen mit denen der auf andere Weise gewonnenen durchaus überein. Die Mutterlauge wurde nun der Destillation unterworfen, wo alsdann der grösste Theil zwischen 70 und 80° überging. Die Analyse der zwischen 73 und 76° erhaltenen Fraction ergab Zahlen, die sehr nahe mit den für das essigsaure Aethyl berechneten übereinstimmten, dessen Gegenwart sich übrigens auch augenblicklich durch den Geruch kund gab.

Ein Blick auf die erhaltenen Resultate zeigt den Verlauf:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_2Br.\Theta\\C_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}Hg = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\Br\end{matrix}\right\}Hg + \left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\C_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta + C_2H_4.$$

Unter den Bedingungen, unter welchen die Verf. arbeiteten, tritt also das Aethyl nicht ganz an die Stelle des Broms, sondern spaltet sich in Wasserstoff, der das Brom vertrat, während ein zweiwerthiger Kohlenwasserstoff, das Aethylen, frei wird.

Es ist möglich, dass die Natur der angewandten Metallverbindung des Radicals bei dieser Reaction von Einfluss ist, wenigstens steht fest, dass Zinkäthyl anders wirkt als Quecksilberäthyl, einige fernere, hierauf bezügliche Versuche werden darüber Aufschluss geben.

---

# Ueber die Bildung von Stickstoffoxydul bei der Einwirkung der schwefligen Säure auf salpetrige Säure und auf Salpetersäure.

Von Dr. Rud. Weber.

(Sitzungsber. d. Akad. z. Berlin 1866, 588.)

Bei der Fabrikation der engl. Schwefelsäure wird bekanntlich eine erhebliche Menge von Salpetersäure aufgewendet. Es wird angenommen, dass der grösste Theil dieser Säure in Form von Untersalpetersäuredampf schliesslich mit den Kammergasen entweicht. Für diese Annahme spricht der Umstand, dass die mit Gey-Lussac'schen Condensatoren versehenen Kammersysteme weniger Salpetersäure verbrauchen, als Systeme ohne Condensatoren.

Die nachstehend beschriebenen Thatsachen machen es wahrscheinlich, dass bei der Einwirkung der Kammergase auf einander sich nicht nur solche Producte erzeugen, aus denen wieder salpetrige Säure, Untersalpetersäure gebildet wird, sondern dass auch Stickoxydul entstehen kann. Dieses Gas ist bekanntlich nicht befähigt Sauerstoff zu übertragen.

Nach der Angabe von Pelouze (Ann. Chim. Phys. 60, 162) bildet sich Stickoxydul sehr leicht, wenn in ein Gemisch von 2 Vol. Stickoxyd und 1 Vol. schweflige Säure etwas Wasser gebracht wird. Aus den 3. Vol. soll 1 Vol. Stickoxydul entstehen. Die Condensation auf 1/3 des gesammten Volumens soll nach einigen Stunden erfolgt sein. Der Verf. hat in einer Glocke über Quecksilber 150 Ccm. Stickoxyd und 75 Ccm. schweflige Säuren aufgefangen und in das Gas 4 Ccm. Wasser gebracht, die Wände der Glocke benetzt. Nach Verlauf von 1—2 Tagen war eine Reduction des Gasvolumens bis auf 150 Ccm. erfolgt. Selbst nach 10 Tagen betrug das Volumen noch 130 Ccm. Das Gas gab an Eisenvitriollösung noch viel Stickoxyd ab. Ein Theil desselben nur bestand aus Stickoxydul. Die Bildung von Stickoxydul findet also unter diesen Umständen nur äusserst langsam statt. Die dunkel gefärbte Auflösung des Stickoxydgases in Eisenvitriol wird durch Zufügung einer hinreichenden Menge von Wasser, welches schweflige Säure enthält, besonders beim Erwärmen, rasch entfärbt. Es ist hieraus auf eine Zersetzung des Stickoxydgases durch schweflige Säure zu schliessen. Leichter als Stickoxydgas wird salpetrige Säure durch schweflige Säure der Art zersetzt, dass Stickoxydulgas auftritt.

Auf dies Verhalten wurde der Verf. durch die Beobachtung geleitet, dass eine mit sehr vielem Wasser vorsichtig verdünnte rauchende Salpetersäure, von bekanntem Gehalte an Untersalpetersäure, nahe doppelt so viel schweflige Säuren in Schwefelsäure umwandelt, als die Rechnung unter der Voraussetzung ergiebt, dass Stickoxydgas gebildet wird. Die bestätigenden Versuche wurden in folgender Weise

ausgeführt: Gewogene Mengen von sorgfältig getrocknetem salpetrigsaurem Silberoxyd wurden in kochendem Wasser gelöst, mit Chlorkalium zersetzt. Das Filtrat wurde in einen Kolben nach der Verdünnung und Abkühlung mit Salzsäure übersättigt, frisch bereitete wässrige schweflige Säure und Chlorbaryumlösung zugefügt, sodann die Luft über der Flüssigkeit mit Kohlensäure verdrängt und der Kolben dicht verkorkt. Der Niederschlag wurde am folgenden Tage, nachdem die Flüssigkeit abpipetirt worden war, in bekannter Weise weiter behandelt.

Die gefundenen Werthe für die Schwefelsäure sind nahezu doppelt so gross, als sie hätten ausfallen müssen, wenn aus salpetriger Säure Stickoxydgas gebildet worden wäre, also die Zersetzung: $NO_3 + SO_2 = NO_2 + SO_3$ stattgefunden hätte.

Um das gebildete Stickoxydgas aufzufangen, bringt man eine Lösung von salpetrigsaurem Kali in einen mit Gasableitungsrohr versehenen Kolben, übersättigt die abgekühlte Flüssigkeit mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure, setzt eine hinreichende Menge einer wässrigen Auflösung von schwefliger Säure hinzu und erhitzt den Kolben anfangs gelinde, später stärker. Die Flüssigkeit schäumt beim Zusatz der schwefligen Säure. Das nach Verdrängung der atmosphärischen Luft aufgefangene Gas wird zuerst mit einer angesäuerten Lösung von Eisenvitriol, dann mit Wasser geschüttelt; hierdurch wird schweflige Säure, aber auch etwas Stickoxydulgas aufgelöst. Die Eisensalzlösung verändert ihre Farbe nicht, wenn die Verdünnung der Flüssigkeiten im Kolben die geeignete war. Das zurückbleibende Gas zeigt die Eigenschaften des Stickoxyduls. Ein Spahn brennt darin mit grosser Lebhaftigkeit. Das Stickoxydul tritt als Zersetzungsproduct der salpetrigen Säure dann auf, wenn letztere, in vielem Wasser gelöst, mit überschüssiger schwefliger Säure in Berührung kommt. Bei Mangel an Wasser entsteht vorwiegend Stickoxydgas. Letzteres bildet sich, wenn man die Lösung des salpetrigsauren Kalis mit einer grösseren Menge Schwefelsäure versetzt, oder Bleikammerkrystalle in Schwefelsäure von ungefähr 1,5 spec. Gew. auflöst und diese Flüssigkeiten mit gasförmiger schwefliger Säure behandelt. Das Stickoxydul erzeugt sich auch aus Salpetersäure und schwefliger Säure und zwar unter der Bedingung, dass die Salpetersänre sehr verdünnt ist. Bringt man ein Gemisch von 1 Vol. reiner Salpetersäure von 1,25 spec. Gew. und mindestnes 5 Vol. Wasser, welches mit schwefliger Säure gesättigt ist, in ein mit Gasrohr versehenes Kölbchen und erhitzt gelinde, so entwickelt sich bald ein Gas, welches über dem Sperrwasser sich hält. Man behandelt das Gas mit Eisensalzlösung und erkennt in der zurückbleibenden Partie leicht das Stickoxydul. Wendet man mehr als die erwähnte Menge von Salpetersäure an, so entsteht vorwiegend Stickoxydgas. Die Salpetersäure giebt weit schwieriger Sauerstoff an schweflige Säure ab als die salpetrige Säure. Aus letzterer entsteht bei Ueberschuss von Wasser sehr leicht Stickoxydul. Gemische von Salpetersäure und Schwefelsäure entbinden beim Behan-

deln mit gasförmiger schwefliger Säure Stickoxydgas, vorausgesetzt, dass die Concentration der Schwefelsäure sich nicht der der englischen Schwefelsäure nähert. In diesem Falle entsteht eine blaue Flüssigkeit, welche in einer Atmosphäre von schwefliger Säure unter Beibehaltung der Farbe sich aufbewahren lässt.

Aus den mitgetheilten Versuchen erhellt, dass in der Bleikammer nicht nur Verluste an nutzbaren Oxyden des Stickstoffs durch mechanische Fortführung der abziehenden Kammergase, sondern auch durch Bildung von Stickstoffoxydulgas entstehen können. Die salpetrige Säure giebt, in Berührung mit schwefliger Säure und überschüssigem Wasser leicht Anlass zur Bildung dieses Körpers. In der Nähe der Dampfströme, woselbst die Gase mit einem Uebermasse von Feuchtigkeit zusammentreffen, bildet sich unzweifelhaft stets etwas Stickoxydulgas.

Es erklärt sich aus dem Obigen auch die Thatsache, dass eine neue Bleikammer sich leichter in Betrieb setzen lässt, wenn man über den Boden derselben Schwefelsäure statt Wasser verbreitet. Aus den gemischten Dämpfen wird sich nämlich in Berührung mit dem Wasser zu Anfang vorzugsweise Stickoxydul bilden. Erst bei einer gewissen Stärke der Säure auf der Sohle der Kammer erfolgt daselbst die Reduction.

In der Bildung von Stickstoffoxydul aus salpetriger Säure beruhen unzweifelhaft öfters die Betriebsstörungen, welche bei unrichtigem Verhältnisse der der Kammer zugeführten Materialien eintreten.

---

## Ueber die Einwirkung von Cyankalium auf Binitronaphtalin.

Von Albert Mühlhäuser.

Gelegentlich ihrer Untersuchung über die Einwirkung des Cyankaliums auf die Dinitrophenylsäure (diese Zeitschr. N. F. 1, 469) führen Pfaundler und Oppenheim an, dass sie auch auf Binitrobenzin und Binitronaphtalin Cyankalium einwirken liessen, wobei ersteres in eine rothe, letzteres in eine grüne Substanz verwandelt wurde, beide Körper sich indessen durch ihre leichte Zersetzbarkeit der Untersuchung entzögen. Schon einige Zeit vor dem Erscheinen erwähnter Arbeit hatte ich Binitronaphtalin in alkoholischer Lösung mit Cyankalium behandelt und hierbei ebenfalls eine grüne Lösung erhalten, die nach dem Verdampfen auf dem Wasserbade eine dunkle, amorphe, harzartige Masse hinterliess. Dieselbe löste sich in Alkohol mit sehr schöner grüner Farbe, so dass ich damals auf den Gedanken kam, mit derselben Färbeversuche an Seide und Wolle anzustellen. Diese Versuche fielen jedoch nicht nach Wunsch aus; es waren die erhaltenen Nüancen nicht rein grün, sondern ausserordentlich ungleich, sich

bald mehr dem gelblichen und bräunlichen, bald mehr entschieden dem bläulichen Ton hinneigend. Ich vermuthete deshalb, dass der erhaltene Farbstoff keine reine Verbindung, sondern das Gemisch einer blauen mit einer gelben oder bräunlichen Substanz sei, eine Vermuthung, die sich bald als richtig erwies.

Nach mehrfachen Versuchen fand ich folgendes Verfahren zur Reindarstellung der blauen Verbindung am geeignetsten. Man übergiesst in einem kleinen Kolben 3 Grm. feingepulvertes Binitronaphtalin mit 38 Grm. Weingeist, schüttelt gut um und fügt dann eine Lösung von 6 Grm. Liebig'schen Cyankaliums in 57 Grm. Wasser zu, wobei sofort eine lebhaft rothe, aber schon in der Kälte bald in Braunroth übergehende Färbung eintritt. Nun erhitzt man die Flüssigkeit auf einem Sandbade bis zum Kochen, wobei sie allmälig unter Ammoniakentwicklung eine braune, bräunlichgrüne und schliesslich sehr schöne blaugrüne Färbung annimmt. Sobald letztere Farbenerscheinung eingetreten ist, nimmt man den Kolben vom Sandbade, lässt ihn wenige Minuten ruhig stehen, damit etwas unzersetztes Binitronaphtalin sich gut absetzen kann und giesst hierauf die noch heisse Flüssigkeit in ein Becherglas. Nach etwa 12stündigem Stehen hat sich am Boden desselben eine kupferglänzende Masse abgesetzt, während die überstehende Flüssigkeit gelblichbraun gefärbt ist. Letztere giesst man ab und behandelt den Bodensatz so oft mit kaltem Wasser, bis dieses rein blau abläuft. Behufs weiterer Reinigung löst man in heissem Wasser, filtrirt durch ein genässtes Filter, lässt erkalten und versetzt die blaue Flüssigkeit mit einer concentrirten Lösung von Kaliumcarbonat, wodurch die Verbindung unverändert als ein blauer voluminöser Niederschlag gefällt wird. Diesen löst man in heissem Wasser und versetzt nach dem Erkalten abermals mit einer Lösung von Kaliumcarbonat; der nun entstehende Niederschlag wird mit kaltem Wasser gewaschen, auf einem Filter gesammelt und dann getrocknet. Um die letzten Spuren von noch unzersetztem Binitronaphtalin und einer hartnäckig noch anhängenden bräunlichen theerartigen Masse fortzuschaffen, muss man das Product noch einige Male mit heissem Aether behandeln. Schliesslich über Schwefelsäure getrocknet, stellt die Verbindung eine dunkle Masse von starkem kupferartigem Metallglanze dar, die sich leicht in heissem Wasser, sowie in Alkohol mit prachtvoll blauer Farbe löst, in Aether dagegen völlig unlöslich ist. Die Analysen, die mit bei 100° C. getrockneter Substanz angestellt sind, führen zu der Formel $C_{28}H_{19}KN_8O_{10}$ [1]). Sie ist demnach das Kaliumsalz einer neuen Säure, für welche ich, ihrer Bildung gemäss, die Benennung Naphtocyaminsäure in Vorschlag bringen möchte.

Aus der wässrigen Lösung wird das Kaliumnaphtocyaminat durch eine concentrirte Lösung von Kaliumcarbonat unverändert gefällt, eine Eigenschaft, von der man bei der Reindarstellung desselben Gebrauch

1) C = 12; O = 16.

macht. Eine concentrirte heisse wässrige Lösung erstarrt oft beim Erkalten zu einer steifen Gallerte. In einer Probierröhre erhitzt, verpufft das Salz plötzlich mit röthlichem Licht unter Verbreitung eines eigenthümlichen aromatischen, zugleich etwas an Cyanwasserstoffsäure erinnernden Geruches und unter Zurücklassung einer äusserst voluminösen Kohle. Mit concentrirter Kalilauge erwärmt, zersetzt es sich mit tief braunrother Färbung unter Ammoniakentwicklung. Mit concentrirter Schwefelsäure wird es ebenfalls unter Zersetzung rothbraun gefärbt, und auf Zusatz von Wasser fallen braune Flocken nieder.

Das entsprechende Ammoniumsalz erhält man durch Zusatz einer concentrirten Salmiaklösung zu einer Lösung des Kaliumsalzes als einen voluminösen dunkelblauen, in heissem Wasser, sowie in Alkohol löslichen Niederschlag.

Wenn man eine wässrige Lösung des Kaliumnaphtocyaminats mit der Lösung eines Baryumsalzes, z. B. Chlorbaryum, versetzt, so fällt das Baryumsalz als ein tief dunkelblauer Niederschlag heraus, der getrocknet einen schönen kupfrigen Metallglanz besitzt. Es kommt ihm die Formel $C_{28}H_{16}BaN_8O_9$ zu. In kaltem Wasser, sowie in Aether ist es unlöslich, leicht löslich in heissem Weingeist, sowie in einer Mischung von Wasser und Weingeist. Beim Erhitzen in einer Probierröhre verpufft es fast unter denselben Erscheinungen, wie die Kaliumverbindung.

Chlorcalciumlösung erzeugt in der Lösung des Naphtocyaminats keinen Niederschlag.

Eine Bleizuckerlösung bringt in der Lösung des Kaliumsalzes einen sehr voluminösen Niederschlag des Bleisalzes hervor. Dasselbe ist leicht löslich in heissem Alkohol, in kochendem Wasser dagegen vollkommen unlöslich.

Ferner giebt das Kaliumsalz noch Niederschläge mit Kupfer- und Silbersalzen. Das Silbersalz bildet nach dem Trocknen eine spröde, bronceartig glänzende Masse, die beim Erhitzen mit grosser Lebhaftigkeit verpufft. Es besitzt die Formel $C_{28}H_{16}Ag_2N_8O_9$.

Das Kaliumsalz ist äusserst empfindlich gegen freie Säuren, eine Spur Säure ist schon hinreichend, die rein blaue Färbung dessen Lösung grünstichig zu machen. Bei Zusatz einer genügenden Menge einer verdünnteren Säure, z. B. verdünnter Chlorwasserstoffsäure zu einer wässrigen Lösung des Kaliumsalzes färbt sich dieselbe sofort bräunlichgelb unter gleichzeitiger Abscheidung eines tiefbraunen Niederschlags, bestehend aus der freien Naphtocyaminsäure.

In trockenem Zustande stellte die Naphtocyaminsäure eine schwarze glänzende Masse dar von der Formel $C_{28}H_{18}N_8O_9$. Sie ist unlöslich in Aether, äusserst wenig löslich in Wasser, etwas leichter löslich in Weingeist, sowie in einer Mischung von Weingeist und Wasser, diesen Flüssigkeiten eine hellbräunlichgelbe Färbung ertheilend. Leicht löslich ist sie in Amylalkohol und zwar mit dunkelrothbrauner Farbe. Die Lösung ist ausserordentlich empfindlich gegen Basen; die Anwesenheit schon sehr geringer Mengen letzterer färben sie grün bis blau.

Bei der Vergleichung der empirischen Formeln der Naphtocyaminsäure mit den Formeln der analysirten Salze derselben zeigt es sich, dass diese Säure eine zweibasische ist und dass das Kaliumsalz noch ein Wasser enthält, während das Baryum- und Silbersalz wasserfreie Verbindungen sind.

| | |
|---|---|
| Naphtocyaminsäure | $C_{28}H_{18}N_8O_9$ |
| Kaliumsalz . . . | $C_{28}H_{17}KN_8O_9 + H_2O$ |
| Baryumsalz . . . | $C_{28}H_{16}BaN_8O_9$ |
| Silbersalz . . . | $C_{28}H_{16}Ag_2N_8O_9$. |

Was die Bildungsweise der Säure betrifft, so lässt sie sich einfach ausdrücken durch die Gleichung:

$$\underset{\text{Binitronaphtalin}}{2(C_{10}H_6N_2O_4)} + 12CNH + 9H_2O = \underset{\text{Naphtocyaminsäure}}{C_{28}H_{18}N_8O_9} + 4CO_2 + 8NH_3.$$

Die bereits erwähnte grosse Empfindlichkeit des Kaliumsalzes gegen Säuren lassen trotz der schönen Farbe, deren Lösung eine Verwendung desselben in der Färberei nicht zu. Aber grade wegen dieser Eigenschaft lassen sich das Kaliumsalz einerseits, sowie die freie Säure andererseits als sehr empfindliche Reagentien auf Säuren und Basen benutzen.

Carlsruhe, October 1866.

---

## Berichtigung.

In dem Seite 662 dieser Zeitschrift mitgetheilten Auszug meiner Notiz: „Synthese des Resorcins" (Compt. rend. 63, 564) findet sich ein Druckfehler, der eine von mir beobachtete Thatsache geradezu umkehrt. Der Auszug lässt mich sagen: „Bei der Fortsetzung dieser Versuche fand er, dass dem von den nitrirten Aniliden abgeleiteten Nitroanilin eine Monojodphenylsäure entspricht, welche *kein* Hydrochinon liefert", während es heissen muss: „welche *nur* Hydrochinon liefert". Der französische Text ist: qui ne donne que de l'hydroquinone.

W. Körner.

---

**Ueber die Constitution des Anethols.** Von Dr. A. Ladenburg. In einer Notiz, die ich vor einiger Zeit gemeinschaftlich mit Leverkus der französischen Akademie vorlegte, habe ich die Gründe erörtert, die mich bestimmen, das Anethol als einen Aether anzusehen und habe diese Anschauungsweise dadurch experimentell gerechtfertigt, dass ich dasselbe mit HJ verseift habe. Ferner habe ich, gegründet auf die Oxydationsproducte des Anethols, behauptet, dass in demselben eine Gruppe $Є_3H_5$ angenommen werden müsse, die ich Allyl nannte, ohne mich jedoch darüber auszusprechen, ob ich diese Gruppe als identisch oder isomer mit dem im Jodallyl vorhandenen Radical $C_3H_5$ annehme, da mir zur Entscheidung dieser Frage die nöthigen Thatsachen zu mangeln schienen.

In dieser Beziehung scheint mich Erlenmeyer missverstanden zu haben, der mir die Ansicht zutraut, die Gruppe $Є_3H_5$ des Anethols für

identisch mit dem in den Allylverbindungen vorkommenden Radical zu halten und durch verschiedne Hypothesen nachzuweisen sucht, dass diese Ansicht „unrichtig" sei. Ich sehe mich hierdurch veranlasst, hier nochmals meinen Standpunct in dieser Frage darzulegen, indem ich bei dieser Gelegenheit darauf aufmerksam machen will, dass man in exacten Wissenschaften *Thatsachen* als *unrichtig* erkennen kann, dass aber *Ansichten*, die nur auf hypothetischem Boden gebaut sind, besonders so lange sie nicht durch Versuche widerlegt sind, nur als mehr oder weniger *wahrscheinlich* erscheinen können.

Es würde hier zu weit führen, wenn ich den Ideengang Erlenmeyer's im Einzelnen verfolgen würde. Derselbe stützt sich wesentlich darauf, dass aus der Gruppe $C_3H_5$ des Anethols durch Oxydation *Essigsäure* entsteht, also in derselben das Radical Methyl angenommen werden müsse, während das Radical $C_3H_5$ der Allylverbindungen $CH_2 = CH—CH_2$ zusammengesetzt sei, wie dies Erlenmeyer durch ausführliche Betrachtungen nachweisen will. Hieraus schliesst E. die Verschiedenheit der beiden Gruppen Allyl.

Ich habe der Beweisführung Erlenmeyer's nur das vorzuwerfen, dass er eine Reihe von Thatsachen unberücksichtigt gelassen hat, die mir hier von Wichtigkeit scheint: Acrylsäure, welche durch einfache Reactionen aus dem Jodallyl erhalten werden kann, giebt bei der Oxydation mit Salpetersäure, Kalihydrat u. s. w., auch *Essigsäure*, wie dies Redtenbacher gezeigt hat. Da die Acrylsäure das oxydirte Radical Allyl (Acryl) enthält, so scheint mir durch diese Thatsache die ganze Beweisführung E.'s widerlegt und mein Standpunct, die Frage über die Isomerie der beiden Gruppen $C_3H_5$ einstweilen unberührt gelassen zu haben, vollständig gerechtfertigt.

Ich will hier noch eine andere hierher gehörige Thatsache anführen: In seiner Abhandlung „über die Einwirkung von HJ auf Glycerin" stellt E. für Aethylen die Formel auf: $CH_2 = CH_2$.

Nach Döbereiner geht aber ein Gemisch von Aethylen und Sauerstoff bei Gegenwart von Platinmohr in *Essigsäure* über. E. wird zur Erklärung dieses Versuchs gezwungen sein, entweder eine andere graphische Formel für Aethylen aufzustellen oder anzunehmen, was er bisher für unmöglich hielt, dass bei directer Oxydation die Gruppe $CH_2$ in $CH_3$ übergehen kann.

Es scheint mir übrigens gewagt, die Constitution ungesättigter Körper (der fetten Reihe besonders) durch graphische Formeln darzustellen, also in denselben eine stabile Lagerung der Atome anzunehmen, da dieselben so leicht in isomere Verbindungen übergehen können. In dieser Hinsicht sind die Versuche von Carius sehr interessant, der durch Erhitzen Aethylenverbindungen in Aethylidenverbindungen verwandelte. Berücksichtigt man diese Thatsache, so wird es begreiflich, wie, selbst wenn dem Allyl die von E. vorgeschlagene Formel zukömmt, dasselbe sich in Essigsäure verwandeln kann.

Paris, im November 1866.

---

**Ueber naphtylschweflige Säure $C_{10}H_8SO_2$.** Von Robert Otto. Vorläufige Mittheilung. — Die Analogie der an das Naphtalin sich anschliessenden Verbindungen, besonders mit den vom Benzol u. s w. derivirenden, machte es wahrscheinlich, dass sich aus dem *Chlorür der Naptalinschwefelsäure* in gleicher Weise, wie aus dem Chlorür der Benzolschwefelsäure, durch Behandlung desselben mit Natriumamalgam in ätherischer Lösung, eine der benzolschwefligen Säure entsprechende *naphtylschweflige Säure* würde darstellen lassen. Dem ist in der That so. Die genauere Untersuchung der naphtylschwefligen Säure behalte ich mir vor.

Greifswald, im November 1866.

**Zur Ausmittlung des Phosphors für forensische Zwecke.** Von Robert Otto. Bekanntlich machte Barret vor einiger Zeit darauf aufmerksam (vergl. diese Zeitschr. N. F. 1, 721), dass Schwefel theils als solcher, theils in verschiedenen Verbindungen einer Wasserstoffflamme *eine eigenthümliche blaue Färbung* verleiht und empfahl diese als empfindliches und characteristisches Reagenz auf Schwefel und Schwefelverbindungen. Schon früher hatte ich bei Gelegenheit der Prüfung der Zuverlässigkeit und Genauigkeit der von Dussard angegebenen, von Blondlot verbesserten Methode zum Nachweis des Phosphors für forensische Zwecke, welche sich bekanntlich darauf gründet, dass Phosphor, Phosphorwasserstoff u. a. m. dem inneren Kegel einer Wasserstoffflamme eine *intensiv smaragdgrüne Färbung* ertheilen, die Beobachtung gemacht, dass unter Umständen, selbst bei verhältnissmässig grossem Phosphorgehalte, die Reaction *zeitweise* verschwand oder ganz ausblieb, weil sie durch eine stark blaue Färbung verdeckt wurde. So auffallend mir damals auch die Erscheinung war, so verfolgte ich sie dennoch nicht weiter. Nach Barret's Publication war es mir klar, dass in der Wasserstoffflamme vorhandene Schwefelverbindungen an der Störung der Reaction schuld waren; durch besondere Versuche hat sich dieses bestätigt. Will man bei Anstellung des Prüfungsversuches auf Phosphor nach Dussard das Gelingen desselben möglichst sicherstellen, so ist es *durchaus nothwendig, die Möglichkeit des gleichzeitigen Auftretens der Schwefelreaction auszuschliessen.* Da der Eintritt derselben vorzugsweise durch den Gehalt des Wasserstoffgases an Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure bedingt ist, so genügt es, das Gas zu seiner Reinigung durch eine U-förmige Röhre hindurchgehen zu lassen, welche mit von concentrirter Kalilauge durchtränkten Bimssteinstückchen angefüllt ist. Schon Fresenius (vergl. dessen qualit. Analyse 1862) hat übrigens empfohlen, das Gas auf diese Weise zu reinigen. Man erhält sodann die Phosphorreaction auch in dem Falle *anhaltend* und in *vollkommener Reinheit*, wo dem Gase verhältnissmässig bedeutende Mengen von Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure beigemengt sind, wodurch man sich leicht durch einen einfachen Versuch überzeugen kann.

Falls durch längeres Stehen phosphorhaltiger Gegenstände der Phosphor nicht mehr als solcher zugegen, sondern bereits vollständig in phosphorige Säure übergeführt worden ist, bleibt bekanntlich nichts weiter übrig, als zur Nachweisung desselben die zu prüfenden Gegenstände nach W. Bird Herapath's von Fresenius adoptirtem Vorschlage mit nascirendem Wasserstoff (Zink und Schwefelsäure) in Berührung zu bringen, das Gas durch eine Lösung von Silbernitrat streichen zu lassen und den etwa neben Phosphorsäure sich bildenden Niederschlag von Phosphorsilber im Dussart'schen Apparate zu prüfen. Diese Methode präsumirt natürlich die Unzersetzbarkeit phosphorsaurer Verbindungen, organischer Stoffe u. dergl. m. durch nascirenden Wasserstoff. Nach einer von William Herapath im Pharm. Journal 7, 57 publicirten, leider mir nicht im Originale zugänglichen Abhandlung wird der Werth der Methode dadurch illusorisch, dass nach ihm gut gebrannte Knochenerde, Superphosphat, Theile von Eingeweiden eines Schafes, sowie freie Phosphorsäure, Phosphorsalz, also solche Stoffe, mit welchen man es bei Prüfungen auf Phosphor theilweise zu thun hat, *an und für sich* in Silberlösung einen phosphorhaltigen Niederschlag hervorbringen. Sollte nicht das Zink als solches Phosphor enthalten haben? Alles rohe Zink, sogar das als arsenfrei im Handel bezogene, also destillirte, enthält Phosphor. Mir wollte es sogar durch nochmalige Destillation des letzteren nicht gelingen, ein *ganz phosphorfreies* Präparat zu erzielen.

Greifswald, im November 1866.

---

**Ueber eine allgemeine Methode unlösliche Verbindungen krystallisirt zu erhalten.** Von E. Fremy. Dem Verf. ist es gelungen, viele Verbindungen, welche sich gewöhnlich nur amorph abscheiden, dadurch in

Krystallen zu erhalten, dass er die Fällungen und Zersetzungen sehr langsam vor sich gehen liess. Es wurden dazu verschiedene Methoden angewandt. Bei einer Reihe von Versuchen wurden die beiden Körper in Flüssigkeiten von verschiedener Dichte eingetragen, die Gummi, Zucker oder Gelatine enthielten und diese durch poröse Körper oder durch ungeleimte Papierblätter getrennt, welche sich nur allmählich mit den Flüssigkeiten durchtränkten und so langsame Zersetzungen veranlassten. Bei andern Versuchen wurde die Endosmose zur Hülfe genommen und die Lösungen durch Membranen getrennt. Auch Gefässe von Holz oder porösem Porcellan (porcellaine dégourdi), welche die Flüssigkeiten sehr langsam durchsickern liessen, ergaben ausgezeichnete Resultate. Auf diese Weise erhielt der Verf. in krystallisirtem Zustande und zuweilen in sehr hübschen Formen die schwefelsauren Salze von Baryt, Strontian und Blei, die kohlensauren Salze von Baryt und Blei, den oxalsauren Kalk, borsauren und chromsauren Baryt, die Magnesia und verschiedene Sulfüre. In der Hoffnung Quarzkrystalle zu erhalten, wurden Lösungen der Alkalisilicate in porösen Gefässen mehrere Monate in Lösungen verschiedener Säuren gebracht und auch der Einwirkung von Kohlensäure ausgesetzt. Unter diesen Umständen setzten die Silicate keine gallertartige Niederschläge, sondern weisse Krystallmassen ab, die hinreichend hart waren um das Glas zu ritzen. Diese Krystalle waren indess kein Quarz, denn sie lösten sich in Alkalien, enthielten Wasser und eine gewisse Menge Alkali, welche zur Constitution zu gehören scheint. Die aus kieselsaurem Natron erhaltenen Krystalle enthielten 68 Proc. Kieselsäure, 5 Proc Natron und 27 Proc. Wasser. Will man die kleine Menge Natron vernachlässigen, so entspricht die Zusammensetzung der Formel $SiO_3 + 2HO$.

Die Versuche des Verf.'s liefern eine schöne Bestätigung der von Chevreul ausgesprochenen Ansicht über die Bildung des krystallisirten oxalsauren Kalks in den Pflanzenzellen, denn es gelang dem Verf. eben solche Krystalle zu erhalten, als er ein lösliches Kalksalz durch eine Membran auf ein lösliches oxalsaures Salz einwirken liess. (Compt. rcd. 63, 714)

---

**Ueber einen Sodarückstand.** Von Th. Petersen. Der Rückstand war hellgelb, nicht feucht und alkalisch. Mit Salzsäure behandelt wurde viel schweflige Säure, wenig HS frei. Der wässrige Auszug gab mit Zinksulfat einen sehr geringen Niederschlag von Schwefelzink, der in Salzsäure ohne Trübung wollkommen löslich war (Abwesenheit von Mehrfachschwefelcalcium). Das Filtrat vom wenigen Schwefelzink und kohlensaurem Zink zeigt mit Silberlösung viele schweflige und unterschweflige Säure an. Mit Wasser unter Luftabschluss gekocht entwickelte sich Kohlensäure, also war kein Aetzkalk vorhanden, vielleicht war die Kohlensäure an Magnesia gebunden. Die Analyse ergab:

| | |
|---|---|
| HO | = 10,780 |
| S | = 10,140 |
| Ca | = 12,785 |
| O | = 9,886 |
| $CaOCO_2$ | = 36,884 |
| $MgOCO_2$ | = 1,742 |
| $NaOCO_2$ | = 0,568 |
| NaO, gebundenes | = 0,404 |
| NaCl | = 0,035 |
| $Fe_2O_3$ | = 1,337 |
| $Al_2O_3$ | = 0,970 |
| $SiO_3$ (lösliche) | = 2,302 |
| Sand und Thon | = 6,294 |
| Kohle | = 5,873 |
| | 100,000 |

| | |
|---|---|
| CaS | = 8,441 |
| $CaO.SO_2.2HO$ | = 24,180 |
| $CaOS_2O_2.6HO$ | = 2.607 |
| $CaOSO_3.2HO$ | = 4,721 |
| $CaOCO_2$ | = 36,884 |
| $MgOCO_2$ | = 1.742 |
| $NaOCO_2$ | = 0,568 |
| NaCl | = 0.035 |
| Thonerde-Natron-Silicat | = 3,676 |
| $Fe_2O_3$ | = 1,337 |
| Sand | = 6.294 |
| Wasser | = 3,642 |
| Kohle | = 5,873 |
| | 100,000 |

Daher bestätigt der Verf. folgenden Verlauf der Sodabereitung:

1. $NaOSO_3 + 2C = NaS + 2CO_2$

2. $NaS + CaOCO_2 = NaOCO_2 + CaS$.

Schwefelnatrium und Aetzkalk wirken bei Rothgluth nicht aufeinander, aber bei grosser Hitze scheint $NaOCO_2$ und CaS wieder NaS zu bilden.

Nebenbei giebt $CaOCO_2 + C = CaO + 2CO$ und daher beim Auslaugen $CaO + NaOCO_2 = CaOCO_2 + NaO$. Durch grosse Mengen von kohlensaurem Kalk und Kohle wird also die Natronbildung vermehrt.

(Offenbacher Verein f. Naturk. 7.)

---

**Ueber eine merkwürdige Gasentwicklung.** Von Babinet. Uebergiesst man gebrannten Kaffee, wie er gewöhnlich zur Kaffeebereitung benutzt wird, mit kaltem Wasser, so wird eine beträchtliche Quantität Gas entwickelt, dessen Volumen dem des Kaffeepulvers gleichkommt. Füllt man eine Flasche halb mit Kaffee, giesst darauf Wasser bis oben und stöpselt sie zu, so tritt eine heftige Explosion ein, welche den Kork weit weg schleudert und bei dichtem Verschluss selbst die Flasche zerschmettern kann. Der gebrannte und gemahlene Kaffee kann mit einer Kohle verglichen werden, die bekanntlich Gas in grosser Menge absorbirt, aber es ist auffallend, dass dieses Gas, welches doch mit beträchtlicher Kraft festgehalten wird, durch das Eindringen des Wassers ausgetrieben wird. (Compt. rend. 63, 726.)

---

**Aethylidenbasen und Eisencyanid.** Von H. Schiff. Vesetzt man die Aethylidenbasen mit gelbem oder mit rothem Blutlaugensalz, so entstehen kalifreie Niederschläge. Salzsaures Diäthylidendifenamin und Blutlaugensalz giebt einen in Wasser, Alkohol und dünnen Säuren unlöslichen Niederschlag, der sich bei 130° entzündet. Seine Zusammensetzung ist: $C_{16}H_{18}N_2.H_2FeCy_3$. Auch beim langen Behandeln mit Wasser zersetzt sich die Verbindung. (Ann. Ch. Pharm. 140, 92.)

---

**Ueber die Wirkung des Inductionsfunkens auf einige gas- oder dampfförmige Kohlenwasserstoffe.** Von P. de Wilde. 1. *Acetylen.* Das trockne Gas wurde in ein kleines, mit etwa 4 Millim. von einander entfernten Platindrähten versehenes Eudiometer gebracht. Eine grössere Entfernung der Drähte verhindert den Durchgang des Funkens, wenn man nicht über eine sehr kräftige Inductionsrolle verfügt, denn das Gas leistet der Electricität Widerstand. Im Augenblicke, wo der Funke überspringt, entsteht zwischen den beiden Drähten eine sehr leichte Abscheidung von Kohle und die Wirkung der Rolle hört auf. Man muss stark schütteln, um diese Ablagerung zu beseitigen und dieses nach jedem neuen Funken, so lange als es nöthig ist, wiederholen. Wird der Versuch mit etwa 10 Cc. Gas ausgeführt, so genügt es, etwa 15--20 Mal umzuschütteln, dann kann der Versuch ohne weiteres Hinderniss fortgesetzt werden Nach 10 15 Stunden ist alles Acetylen verschwunden und Wasserstoff an die Stelle desselben getreten. Das Volumen desselben ist etwa $^1/_5$ geringer als das des Acetylens, was entweder von der Bildung einer Spur condensirter Kohlenwasserstoffe oder auch davon herrührt, dass die abgeschiedene Kohle Wasserstoff absorbirt.

2. *Aethylen.* Dieses Gas wird ebenfalls in seine Elemente zerlegt, aber die kohligen Ablagerungen bilden sich viel langsamer und die vollständige Zersetzung erfordert viel längere Zeit als die des Acetylens. Sie erfolgt in 2 Phasen. Zuerst spaltet das Aethylen sich in Acetylen und Wasserstoff Nach 10 Minuten zeigt Kupferoxydullösung beträchtliche Quantitäten Acetylen an. Schliesslich bleiben ungefähr 2 Vol. Wasserstoff zurück.

3. *Verschiedene organische Dämpfe.* Bringt man in den leeren Raum des Barometers Alkohol, Aether, Aceton, Amylalkohol, Terpentinöl, Benzol oder Naphtalin, so findet beim Durchschlagen des Funkens durch den Dampf Zersetzung und Bildung von Gasen statt, unter denen das Acetylen nach-

gewiesen werden konnte. Das Benzol liefert besonders grosse Mengen von Acetylen. Dagegen entsteht aus Essigsäure, Ameisensäure und Chloroform ein Gasgemisch, welches kein Acetylen enthält. Bei allen diesen Versuchen findet immer eine Abscheidung von Kohle auf den Platindrähten und an den Röhrenwänden statt.[1] (Bull. soc. chim. 6, 267, Octbr. 1866.)

---

**Ueber das Vorkommen von Styrol im Steinkohlentheeröl.** Von Berthelot. Rohes leichtes Steinkohlentheeröl wurde zuerst mit concentrirter Natronlauge und dann mit verdünnter (mit 20 Thl. Wasser) Schwefelsäure behandelt, um Säuren, Phenole und Basen zu entfernen, darauf fractionirt und der bei 144—150° siedende Theil abgeschieden. Dieses Gemenge von Kohlenwasserstoffen wurde in zugeschmolzenen Röhren mehrere Stunden auf 200° erhitzt, um das Styrol in Metastyrol zu verwandeln. Der Röhreninhalt lieferte bei der Rectification bis 300° einen reichlichen Rückstand, der aus Metastyrol und verschiedenen anderen polymeren Derivaten der ursprünglichen Kohlenwasserstoffe bestand. Beim Erhitzen bis zum Siedepuncte des Quecksilbers wurde daraus Styrol erhalten, welches sich von den zugleich mit übergehenden Polymeren anderer Kohlenwasserstoffe leicht trennen liess, da diese letzteren Verbindungen ohne Veränderung und nur bei sehr hoher Temperatur flüchtig sind. Bei abermaliger Destillation wurde daher eine bei 145—150° übergehende Flüssigkeit erhalten, welche den Geruch und alle chemischen Eigenschaften des Styrols besass. Beim Behandeln mit Schwefelsäure bildeten sich daraus polymere Verbindungen, mit Brom entstand das krystallinische Bromür und mit einer Lösung von Jod in Jodkalium das so sehr characteristische Jodür. — Die Quantität des so erhaltenen Styrols war sehr gering, sie betrug nur etwa 2 Procent von der Menge der ursprünglich zwischen 144 und 150° aufgefangenen Kohlenwasserstoffe. (Bull. soc. chim. 6, 296, Octbr. 1866.)

---

**Beobachtungen über die Einwirkung von Säuren auf die Zuckersäfte und den Vortheil, der daraus bei der Zuckerfabrication gezogen werden kann.** Von Kessler-Desvignes. Der Verf. hat gefunden, dass Säuren, selbst wenn sie dem Zuckersafte in grösserer Menge, als zur Klärung erforderlich, zugesetzt werden, den Zucker in der Kälte durchaus nicht verändern und dass es daher genügt, sie vor dem Abdampfen mit einer Base zu sättigen, um jede Zersetzung des Zuckers zu vermeiden. Die Säuren verhindern im Gegentheil die schleimige Gährung und die Bildung anderer Fermente. Sie wirken antiseptisch. Es eignen sich dazu besonders: Flusssäure, Kieselflusssäure, Phosphorsäure und mehrere ihrer sauren Verbindungen, wie die Fluorsilicate von Magnesia (welches der Verf. sehr leicht krystallisirt erhielt), von Aluminium und Mangan, die Biphosphate von Kalk, Magnesia oder Thonerde, der phosphorsaure Kalk, nach der Behandlung mit Flusssäure, Kieselflusssäure, Phosphorsäure, Salzsäure oder Salpetersäure, ja selbst diese beiden letzteren Säuren allein, wenn sie vorsichtig angewandt werden. Durch den Zusatz dieser Körper werden zuerst die in Freiheit gesetzten unlöslichen organischen Säuren, dann die löslichen Säuren und zugleich die neutralen oder basischen Verbindungen entfernt, welche mit Kalk oder Magnesia unlösliche Verbindungen eingehen. Einer der wichtigsten Vortheile dieser Methode aber ist, dass man die vollständigste Klärung des Saftes ohne jeden Ueberschuss von Kalk erreicht, so dass man ihn sofort abdampfen und einkochen kann, ohne ihn vorher mit Kohlensäure zu sättigen oder durch Knochenkohle zu filtriren. Die augenblickliche Campagne ist bereits die dritte, bei welcher diese Methode im Grossen mit bedeutendem Vortheil angewandt wird. (Compt. rend. 63, 803.)

---

1) Die Versuche des Verf.'s enthalten wenig Neues und können im Wesentlichen nur als eine Bestätigung der früheren Beobachtungen von Berthelot angesehen werden. F.

# Ueber Rhoeadin.

Von O. Hesse.

(Ann. Ch. Pharm. 140, 145.)

Das Rhoeadin (vergl. diese Zeitschr. N. F. 2, 59) findet sich in allen Theilen von Papaver Rhoeas L. Zu seiner Gewinnung extrahirt man die zerkleinerte Pflanze mit warmem Wasser, bringt die Lösung bei gelinder Temperatur auf ein geringes Volum, übersättigt mit Sodalösung und schüttelt mit Aether. Dem Aether wird das Alkaloid durch Schütteln mit einer wässrigen Lösung von Natronbitartrat entzogen, aus dieser durch Ammoniak gefällt als voluminöser Niederschlag, der bald krystallinisch wird. Dem mit kaltem Wasser gewaschenen und getrockneten Niederschlage entzieht man durch kochenden Alkohol färbende Substanzen und ein in geringer Menge im Papaver vorkommendes Alkaloid, welches Verf. seinen Eigenschaften nach für Thebain hält. Das ungelöste Rhoeadin löst man in Essigsäure und fällt dasselbe aus der mit Thierkohle entfärbten Lösung durch Ammoniak als voluminösen, bald krystallinisch werdenden Niederschlag. Grössere Krystalle werden erhalten, wenn man die essigsaure Lösung in heissen, mit Ammoniak versetzten Alkohol giesst.

Das Rhoeadin bildet kleine weisse Prismen, fast unlöslich in Aether (1280 Thl. Aether von 18° lösen 1 Thl.), Alkohol, Benzin, Chloroform, Wasser, Ammoniak, Sodalösung und Kalkwasser. Die alkoholische Lösung bläut kaum rothes Lackmuspapier. Das Alkaloid und seine Lösungen in Säuren sind geschmacklos und nicht giftig. Es schmilzt bei 232°, bräunt sich dabei, während ein Theil sublimirt; besonders leicht sublimirt es im Gasstrom, und wird so in langen weissen Prismen erhalten. Auf Platinblech verbrennt es leicht.

Die Zusammensetzung des bei 100° getrockneten Alkaloids entspricht der Formel $\text{Ɵ}_{21}H_{21}N\text{Ɵ}_6$. — Das Rhoeadin ist in Säuren zwar löslich, wird von denselben aber so leicht verändert, dass mit Ausnahme einiger schwerlöslichen Doppelsalze keine wohlcharacterisirten Salze erhalten werden konnten. Nur bei sehr grosser Verdünnung und Vermeidung jedes Ueberschusses lösen Salz- und Schwefelsäure das Rhoeadin ohne Färbung; schon bei mässiger Concentration wird die Lösung sofort purpurroth. Weniger energisch wirkt Weinsäure, noch weniger Essigsäure, die in der Kälte kaum eine Zersetzung bewirkt, wohl aber in der Wärme. Die purpurne Färbung verschwindet durch Alkalien, Säuren stellen sie wieder her. Ein Theil des durch Säuren zersetzten Alkaloids färbt 10,000 Thl. schwach angesäuertes Wasser purpurroth, 200,000 Thl. intensiv rosa, und 800,000 Thl. noch deutlich roth. Da bei der Zersetzung des Rhoeadins nur etwa 5 Proc. desselben in färbende Substanz verwandelt werden, so ergiebt sich, dass ein Theil derselben 16 Millionen Theile Wasser deutlich roth färben kann. — Vermöge dieser empfindlichen Reaction hat Verf.

das Rhoeadin nicht nur in allen Theilen von Papaver Rhoeas, sondern auch in den reifen Samenkapseln von Papaver somniferum und im Opium nachgewiesen. Das Opium enthält nur wenig Rhoeadin, in Substanz konnte Verf. es nicht daraus darstellen. **Merck** hat diese Färbung schon vor langer Zeit bemerkt; das von ihm in den Handel gebrachte Porphyroxin enthält weniger als 1 Proc. Rhoeadin; Verf. konnte letzteres daraus nicht darstellen.

Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure lösen das Rhoeadin unter Zersetzung, erstere mit olivengrüner, letztere mit gelber Farbe. Die farblose Lösung des Rhoeadins in verdünnter Salzsäure zeigt folgende Reactionen: Gerbsäure fällt einen weissen, amorphen Niederschlag; Quecksilberchlorid fällt in concentrirter Lösung einen weissen Niederschlag, leicht löslich in Wasser; Kaliumquecksilberchlorid fällt einen blassgelben Niederschlag, in verdünnter Säuren vollkommen unlöslich; Goldchlorid fällt gelbe Flocken, schwerlöslich in Säuren, beim Erhitzen zu einem rothen Harz schmelzend; Platinchlorid fällt einen gelben, amorphen Niederschlag, in Wasser und Säuren ziemlich leicht löslich, von der Zusammensetzung $2(C_{21}H_{21}NO_6HCl)PtCl_4 + 2H_2O$. Das Krystallwasser entweicht bei 110°, nicht im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur.

*Rhoeagenin.* Durch starke Säuren, namentlich Mineralsäuren, wird die Lösung des Rhoeadins in kurzer Zeit verändert, indem sie prachtvoll purpurroth wird. Durch Ammoniak entstand in einer solchen veränderten Lösung ein Niederschlag, der 96,04 Proc. vom Gewicht des angewandten Rhoeadins betrug. Bei anhaltendem Kochen der rothen Lösung entweicht etwas Kohlensäure; die Lösung lässt sich durch successive Behandlung mit Thierkohle vollständig entfärben und enthält dann das Salz eines neuen Alkaloids, welches Verf. Rhoeagenin nennt. Nach der Analyse besitzt dasselbe, bei 100° getrocknet, dieselbe Zusammensetzung wie das Rhoeadin: $C_{21}H_{21}NO_6$.

Das Rhoeagenin wird aus seinen Lösungen durch Ammoniak gefällt, durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt. Es bildet kleine weisse Prismen, wenig löslich in Aether, Alkohol, Wasser und Ammoniak, leicht und ohne Zersetzung löslich in Säuren. Nur concentrirte Salpetersäure zersetzt es unter Gelbfärbung. Das Alkaloid ist geschmacklos, die Salze schmecken bitter; die alkoholische Lösung bläut rothes Lackmuspapier. Es schmilzt bei 223° zur farblosen Flüssigkeit, die sich bald bräunt und zersetzt, kann nicht sublimirt werden, verbrennt mit leuchtender Flamme auf Platinblech.

Das schwefelsaure Salz wird erhalten durch Auflösen des Alkaloids in nicht überschüssiger Schwefelsäure. Die Lösung trocknet beim Verdunsten zum farblosen Firniss ein; sehr leicht löslich in Wasser, schwieriger in Alkohol, reagirt neutral, färbt Eisenchlorid nicht.

Die Salzlösungen des Rhoeagenins geben Niederschläge mit: Kalidichromat: gelb, schwerlöslich in Wasser; Quecksilberchlorid: weiss, leicht löslich in Wasser und Säuren; Kaliumquecksilberjodid: blassgelb, fast unlöslich in verdünnten Mineralsäuren; Goldchlorid: gelb.

unlöslich in verdünnten Säuren; Platinchlorid, erhalten aus der salzsauren Lösung als gelber amorpher Niederschlag, in Wasser und Salzsäure in erheblicher Menge löslich. Die Platinbestimmung der bei 110° getrockneten Substanz stimmt mit der Formel $2(C_{21}H_{21}NO_6, HCl)PtCl_4$.

Verf. vermuthet, die bei der Ueberführung des Rhoeadins in Rhoeagenin entstehende rothfärbende Substanz könne zu dem in mehreren Mohngewächsen aufgefundenen Cholerythrin in naher Beziehung stehen; Rhoeadin könnte sich unter Aufnahme von Wasser spalten in Cholerythrin und Milchsäure

$$\underset{\text{Rhoeadin}}{C_{21}H_{21}NO_6} + H_2O = \underset{\text{Cholerythrin}}{C_{18}H_{17}NO_4} + \underset{\text{Milchsäure}}{C_3H_6O_3}.$$

Milchsäure lässt sich nach T. und H. Smith aus dem Opiumextract gewinnen. — Eine möglicher Weise stattfindende Beziehung zwischen Rhoeadin und Papaverin ergiebt sich aus der Gleichung:

$$C_{21}H_{21}NO_6 = CO_2 + \underset{\text{Papaverin}}{C_{20}H_{21}NO_4}.$$

---

## Platinür-Natrium-Hyposulphit.

Von P. Schottländer.

(Ann. Ch. Pharm. 140, 200.)

Verf. hat ein Salz von der Zusammensetzung $PtNa_6S_8O_{12} + 10H_2O$ dargestellt, dessen rationelle Formel Verf. schreibt: $\left.\begin{matrix}Pt\\ Na_6\\ S_8O_4\end{matrix}\right\} O_8 + 10H_2O$.

Zur Gewinnung desselben bereitet Verf. zuerst Ammoniumplatinchlorür nach einer von den bisher üblichen abweichenden Methode. In wässrige schweflige Säure wird unter Erwärmen auf 75° Platinsalmiak eingetragen, so lange sich derselbe löst, die vom überschüssigen Platinsalmiak abfiltrirte Lösung auf dem Wasserbad eingedampft, bis ein Tropfen derselben auf einer Glasplatte Krystallnadeln absetzt, dann über Schwefelsäure gestellt. Das Salz wird so erhalten in prachtvoll rothen glänzenden Prismen und Blättchen.

Wird das so erhaltene Salz in eine concentrirte Lösung von unterschwefligsaurem Natron gebracht, so löst es sich leicht mit gelber Farbe. Die mit 2—3 Vol. absolutem Alkohol vermischte Lösung scheidet eine schwere gelbe ölige Flüssigkeit ab, die bald zur schwefelgelben krystallinischen Masse erstarrt. Das Salz wurde noch zwei Mal in Wasser gelöst, wieder durch Alkohol gefällt, mit absolutem Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Es ist gelblich, an einigen Stellen schwach braun, auch unter dem Mikroskope lassen sich keine deutlichen Krystallformen erkennen. Sehr leicht

löslich in Wasser, Salzsäure fällt langsam in der Kälte, sofort beim Kochen Schwefelplatin unter Entwicklung von schwefliger Säure. Aetznatron ist auch in der Siedhitze ohne Einwirkung, Schwefelwasserstoff fällt weder aus neutraler, noch aus kalt gehaltener saurer Lösung Schwefelplatin. Die Analyse führte zu obiger Formel, welche, abgesehen vom Krystallwassergehalt, der des Goldsalzes $AuNa_6S_8\Theta_{12} + 8H_2\Theta$ entspricht.

---

# Untersuchungen aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Halle.

(Ann. Ch. Pharm. 140, 217.)

**1. Ueber Diäthylglycocoll und einige Verbindungen desselben.** Von W. Heintz. — Aus Monochloressigsäure entstehen bei Einwirkung von Ammoniak: Glycocoll, Diglycolamidsäure, Triglycolamidsäure und Glycolsäure; bei der Einwirkung von Aethylamin: Aethylglycocoll und Aethyldiglycolamidsäure, wahrscheinlich auch etwas Glycolsäure. Verf. folgert daraus, dass bei Einwirkung von Diäthylamin nur eine amidartige Verbindung, Diäthylglycocoll entstehen werde: daneben höchstens etwas Glycolsäure. Die Versuche haben diese Voraussetzung bestätigt.

Zur Darstellung des Diäthylglycocolls wurde reines Diäthylamin verwendet; $^2/_5$ desselben wurden mit Monochloressigsäure gesättigt, die andern $^3/_5$ hinzugesetzt und die Mischung am umgekehrten Liebig'schen Kühler 12 Stunden lang gekocht. Nach Zusatz von überschüssigem Bleioxydhydrat wurde das Diäthylamin abdestillirt, der Niederschlag abfiltrirt, das gelöste Blei durch Schwefelwasserstoff gefällt und das Filtrat im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet. Es blieb ein schwach sauer reagirender farbloser Rückstand, der deutliche Krystalle enthielt, welche aber wegen ihrer Zerfliesslichkeit nicht gut von der dickflüssigen Mutterlauge zu trennen waren und deshalb nicht analysirt wurden.

Dass dieser Körper Diäthylglycocoll sei, hat Verf. nachgewiesen durch die Analyse eines Kupfer- und eines Platinsalzes. Ersteres, erhalten durch Auflösen von Kupferoxydhydrat in wässrigem Diäthylglycocoll und Verdunsten der Lösung auf dem Wasserbade oder über Schwefelsäure, bildet kleine tiefblaue Prismen, leicht in Wasser, auch in Alkohol löslich, in der Hitze unter Zersetzung schmelzend. Die Analyse des bei 110° getrockneten Salzes führt zur Formel $\text{Є}u(\text{Є}_2H_2(\text{Є}_2H_5)_2N\Theta_2)_2$. Das lufttrockne Salz enthält Krystallwasser, welches über Schwefelsäure entweicht; die Bestimmung desselben ergab Werthe, welche mit der Formel $\text{Є}_{12}H_{24}\text{Є}uN_2\Theta_4 + 3H_2\Theta$ ziemlich übereinstimmen.

Wird Diäthylglycocoll mit Salzsäure auf dem Wasserbade einge-

dampft, so bleibt das salzsaure Salz als krystallinischer, in Wasser leicht löslicher Rückstand. Die mit Platinchlorid vermischte Lösung hinterlässt beim Abdampfen auf dem Wasserbade einen in Alkohol leicht löslichen Rückstand. Wird die alkoholische Lösung mit Aether vermischt, so scheidet sich eine dunkelgelbe dicke Flüssigkeit aus, die nur einmal unter dem Aether sich in Krystalle verwandelte. In wenig Wasser gelöst hinterlässt dieselbe beim Verdunsten in Exsiccator orangerothe Krystalle des Platinsalzes, welches, in Wasser äusserst leicht, auch in Alkohol löslich ist, etwas über 120° zu einer orangerothen, beim Erkalten wieder erstarrenden Flüssigkeit schmilzt, bei 125° langsam zersetzt wird. Die Analyse ergab die Formel $2(\text{Є}_6H_{13}N\Theta_2,HCl)PtCl_4$ für das bei 100—120° getrocknete, $2(\text{Є}_6H_{13}N\Theta_2,HCl)PtCl_4 + H_2\Theta$ für das lufttrockne Salz; das Krystallwasser entweicht nicht über Schwefelsäure.

Das Diäthylglycocoll bildet farblose, Rhomboëdern ähnliche Krystalle, leicht löslich in Alkohol, sehr zerfliesslich an feuchter Luft, schon unter 100° flüchtig. Wird seine Lösung auf dem Wasserbade verdunstet, so sublimirt es zuletzt und setzt sich bei Anwendung einer hohen, mit Fliesspapier bedeckten Schale an den kältern Theilen in sehr zarten weissen Nadeln an.

Verf. hat sich überzeugt, dass ausser dem Diäthylglycocoll kein anderes Product durch Einwirkung von Diäthylamin auf Monochloressigsäure entsteht. Nur eine Spur von Glycolsäure fand sich in dem oben erwähnten Bleiniederschlag.

**2. Zur Kenntniss der Thiodiglycolsäure.** Von W. Heintz. — Verf. hoffte, aus der Thiodiglycolsäure durch Ersatz des einen Schwefelatoms durch Sauerstoff Diglycolsäure zu erhalten. Er hat thiodiglycolsauren Aether (Wislicenus, diese Zeitschr. N. F. 1, 624 — Heintz, diese Zeitschr. N. F. 1, 716) mit neutralem, wie mit basisch essigsaurem Blei, mit Bleioxydhydrat, mit einer Lösung von Bleizucker in Natronlauge und mit einer salzsauren Lösung von arseniger Säure gekocht. Bei der Anwendung von Bleiverbindungen wurden zwar unerhebliche Mengen von Schwefelblei gebildet, Dyglycolsäure konnte indess in keinem Falle erhalten werden. — Verf. theilt weiter mit, dass er das von E. Schulze bereits beschriebene (diese Zeitschr. N. F. 2, 184) wasserhaltige Barytsalz der Thiodiglycolsäure ebenfalls erhalten habe.

**3. Ueber die der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia analogen Verbindungen von Phosphorsäure mit Kali und Natron.** Von Schröcker und Violet. — Das der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia entsprechende Kalisalz bildet sich nach der Gleichung:

$$KH_2P\Theta_4 + Mg\Theta = KMgP\Theta_4 + H_2\Theta,$$

wenn man eine Lösung von saurem phosphorsaurem Kali mit Magnesia versetzt. Zur Darstellung wird Phosphorsäure mit der nach obiger

Gleichung sich berechnenden Menge von kohlensaurem Kali versetzt und alle Kohlensäure durch Kochen ausgetrieben. Zu der erkalteten und verdünnten Flüssigkeit wird reine, ausgeglühte Magnesia, in Wasser aufgeschlämmt, zugesetzt — und zwar im ganzen $^5/_6$ von der nach obiger Gleichung erforderlichen Menge. Zuerst setzt man nur so lange Magnesia zu, bis ein Theil derselben ungelöst bleibt; dieser löst sich, wenn man die Flüssigkeit 24 Stunden stehen lässt und öfters umschüttelt. Das Zusetzen kleiner Mengen von Magnesia und Wiederauflösen derselben wird so oft wiederholt, bis dieselbe auch nach längerem Stehen sich nicht mehr löst; dann giebt man den noch übrigen Rest zu und lässt das Gemisch noch 3—4 Tage unter öfterem Umschütteln stehen. Das Salz bildet mikroskopische, weberschiffartige, flache rhombische Säulen; es wird durch Auswaschen mit Wasser zersetzt. Aus den Analysen ergiebt sich die Formel $KMgP\Theta_4 + 6H_2\Theta$. Fünf Molecüle Krystallwasser entweichen bei 110°, das sechste beim Glühen.

Bei Anwendung von saurem phosphorsaurem Natron — erhalten aus dem gewöhnlichen mit 2 Atomen Natrium und Phosphorsäure — entsteht ein Natronsalz $NaMgP\Theta_4 + 9H_2\Theta$. 8 Molecüle Krystallwasser entweichen bei 110°, das letzte beim Glühen.

---

## Zur Kenntniss des Osmiums.

Von F. Wöhler.

(Ann. Ch. Pharm. 140, 253.)

Allgemein scheint angenommen zu werden, dass in der Masse, die man durch Schmelzen von Osmium mit Kalihydrat erhält, das Osmium als Osmiumsäure enthalten sei. Dies ist nicht richtig; die gelbe Lösung von Osmiumsäure in Kalilauge wird durch Säuren entfärbt, aber nicht gefällt. In der tief und rein gelben Lösung jener durch Schmelzen von Osmium mit Kalihydrat entstandenen Masse entsteht durch Säuren ein starker schwarzer Niederschlag unter gleichzeitiger Bildung von Osmiumsäure. Die Schmelze enthält also offenbar eine niedrigere Oxydationsstufe, die bei der Trennung vom Kali in ein schwarzes Oxyd und in Osmiumsäure zerfällt. Diese Oxydationsstufe kann nicht Fremy's osmige Säure $OsO_3$ sein, denn die Lösung des Kalisalzes der letzteren ist violett.

Ruthenium schmilzt mit Kalihydrat zu einer schwarzbraunen, in Wasser vollständig mit tiefgelber Farbe löslichen Masse zusammen. Aus der Lösung wird durch Salpetersäure ein schwarzes Oxyd gefällt, indem sie zugleich einen ozonähnlichen Geruch annimmt, wahrscheinlich unter Bildung von Ruthensäure $RuO_4$ — Osmium und Ruthenium können also auf diese Weise nicht getrennt werden.

Claus (Journ. pr. Chem. 90, 91) giebt an, wenn man ein Stück Kalihydrat in einer wässrigen Lösung von Osmiumsäure auflöse, so färbe dieselbe sich blutroth und es bilde sich rasch osmigsaures Kali $KO,OsO_3$ unter Verlust von Sauerstoff. Er vermuthet, es bilde sich Kaliumsuperoxyd, welches sich nur sehr langsam zersetzt. Die rothe Flüssigkeit verliert nur sehr langsam ihren Geruch nach Osmiumsäure und ihr pfefferartiger Geschmack geht nur sehr langsam in den süss zusammenziehenden des Salzes $KO,OsO_3$ über; dann sei das Ganze ohne Reductionsmittel in dieses Salz übergeführt. — Verf. bemerkt zu diesen Angaben, bei einem Gehalt an $KO,OsO_3$ müsse die Auflösung violett gefärbt sein, was nicht der Fall ist; er selbst hat beim Auflösen von Kalihydrat in Osmiumsäure weder Sauerstoffentwicklung wahrgenommen, noch konnte er Wasserstoffhyperoxyd in der Flüssigkeit nachweisen.

Wird die tief rothgelbe Lösung von überschüssiger, sublimirter Osmiumsäure in Kalilauge der feiwilligen Verdunstung über Kalihydrat überlassen, so bilden sich warzenförmige, ganz undurchsichtige Krystall-Aggregationen, die in sehr wenigem Wasser wieder mit rothgelber Farbe löslich sind, ohne dass die geringste Spur des schwerlöslichen, violetten osmigsauren Kalis zurückbleibt. Aus der concentrirten Lösung fällt Salpetersäure weisse Osmiumsäure, die bald grau wird durch gleichzeitige Ausfällung von schwarzem Oxyd, dessen Menge allmälig zunimmt.

Verf. hat weiterhin metallisches Osmium bei Glühhitze mit Kalihydrat geschmolzen. Die schwarze Masse löste sich vollkommen in Wasser mit tief rothgelber Farbe. Die Lösung wurde durch Abdestilliren in einer Retorte bis auf 1/4 concentrirt, wobei nur sehr wenig Osmiumsäure überging, und verschlossen stehen gelassen. Bis zum andern Tage hatten sich daraus eine Menge kleiner Octaeder von violettem osmigsaurem Kali abgesetzt. Durch die davon abgegossene gelbe Lösung wurde lange ein Strom von reinem kohlensaurem Gas geleitet. Sie wurde nach und nach farblos und dann violett, unter Abscheidung eines graulich-violetten Niederschlags und Freiwerden von Osmiumsäure. Der Niederschlag löste sich mit violetter Farbe in vielem Wasser, unter Zurücklassung von wenigem schwarzem Oxyd. Aus dieser Lösung wurde durch Salpetersäure ein schwarzes Oxyd gefällt, unter Bildung von Osmiumsäure. Auf gleiche Weise wirkt Kohlensäure auf die Lösung der violetten Krystalle.

Uebergiesst man das schwarze Oxyd mit concentrirter Salzsäure, so entsteht zuerst eine purpurfarbene Lösung, die dann gelbbraun und zuletzt grün wird. Beim Erhitzen wird sie bräunlich-gelb. Durch schweflige Säure wird sie dann rein gelb, und auch beim Sieden damit wird nichts reducirt. Aber Zink fällt daraus das Metall in schwarzen Flocken.

---

# Ueber die Einwirkung von Säuren auf Metalle und Legirungen.

Von Dr. Crace Calvert und Richard Johnson.

(Chem. Soc. J. [2] 4, 434.)

Die Verf. haben Versuche über die Einwirkung von Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure auf Zink, Kupfer und Zinn und auf die Legirungen dieser Metalle, Messing und Bronze ausgeführt.

1. *Einwirkung von Schwefelsäure auf Zink.* Würfel von demselben Zink werden zu verschiedenen Zeiten von derselben Schwefelsäure unter denselben Umständen verschieden stark angegriffen, weil eine vollständig reine Zinkoberfläche sich in wenigen Tagen an der Luft hinreichend oxydirt, um die Einwirkung der Säure sehr bemerklich zu modificiren. Wird ein frisch polirter Zinkwürfel in Schwefelsäure gelegt, die mit 9 Aeq. Wasser verdünnt ist, so ist die Einwirkung fast gleich Null, während sie 10 Mal so gross ist, wenn derselbe Würfel vorher an der Luft mässig erhitzt und dann erkalten gelassen wird. Um über die Einwirkung von Säure von verschiedener Concentration Aufschluss zu erhalten, liessen die Verf. bei allen Versuchen einen Cctm. Zink in 50 Cctm. Säure 2 Stunden lang verweilen.[1]) Es zeigte sich, dass Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf das Zink einwirkt, dass eine Temperatur von 130⁰ nöthig ist, bevor concentrirte Säure irgend welche merkliche Einwirkung zeigt und dass diese bei einer Säure mit 1 oder 2 Aeq. Wasser ($SO_3$,HO und $SO_3$,2HO) erst bei 150⁰ ordentlich im Gange ist. Eine Säure mit 3 Aeq. Wasser löst bei 130⁰ 7 bis 8 Mal so viel Zink, als die mit 1 oder 2 Aeq. Wasser. Mit der Verdünnung der Säure nimmt die Menge der frei werdenden schwefligen Säure ab, während die des Schwefelwasserstoffs zunimmt, bis zuletzt (bei einer Säure mit 7 Aeq. Wasser) auch dieser verschwindet und reines Wasserstoffgas entsteht.

2. *Einwirkung von Schwefelsäure auf Kupfer.* In derselben Weise mit Kupfer ausgeführte Versuche ergaben, dass die Temperatur, bei der das Metall von $SO_3$,HO angegriffen wird, 130⁰ ist, dass selbst bei einer nur wenige Grade niedrigeren Temperatur keine Einwirkung stattfindet und dass $SO_3$,4HO auch bei 150⁰ keine oder fast keine Einwirkung mehr ausübt. Die Zersetzung der $SO_3$HO geht so weit, dass freier Schwefel abgeschieden wird, der theils sich mit dem Kupfer verbindet, theils sich verflüchtigt. Schwefelwasserstoff wird nicht entwickelt.

1) Die Verf. stellen hier und bei den Versuchen mit den andern Metallen ihre Beobachtungen in einer Reihe von Tabellen zusammen. Wir müssen uns darauf beschränken, das Wesentliche der daraus gezogenen Schlüsse wiederzugeben und in Betreff des Details auf die Originalabhandlung verweisen. F.

3. *Einwirkung von Schwefelsäure auf Zinn.* Die Säure $SO_3HO$ wirkt am stärksten ein und mit der Verdünnung nimmt die Einwirkung wie beim Kupfer allmälig ab. Bei den Säuren $SO_3,HO$ und $SO_3,2HO$ wird nur schweflige Säure, kein Schwefelwasserstoff entwickelt, und es entsteht kein Schwefelzinn, wiewohl etwas freier Schwefel abgeschieden wird. Die Säure $SO_3,3HO$ liefert schweflige Säure und etwas Schwefelwasserstoff, die Säuren $SO_3,4HO$ und $SO_3,5HO$ viel Schwefelwasserstoff und wenig schweflige Säure.

4. *Einwirkung von Salpetersäure auf Messing* (bestehend aus 1 Aeq. Cu und 1 Aeq. Zn). Salpetersäure von 1,14 spec. Gewicht löst die beiden Metalle in demselben Verhältniss, in welchem sie in der Legirung enthalten sind, während eine Säure von der halben Stärke oder 1,08 spec. Gew. fast alles Zink und nur eine kleine Quantität Kupfer löst. Ebenso hinterlässt ein Würfel derselben Legirung, wenn er mehrere Tage in ganz concentrirter Salzsäure liegt, einen Würfel von demselben Durchmesser wie vorher, der aber aus nahezu reinem Kupfer besteht. — Bei Versuchen über die Einwirkung schwacher Salpetersäure (von 1,10 spec. Gew.) bei 20° auf Legirungen von Zink und Kupfer in verschiedenem Verhältniss fanden die Verf., dass die Einwirkung gleich starker Salpetersäure auf dieselbe Art von Legirungen sehr verschieden ist und dass wenig Procente Kupfer oder Zink mehr oder weniger einen bedeutenden Einfluss auf die Beschleunigung oder Verlangsamung der Reaction ausüben. Die Einwirkung ist verhältnissmässig heftig bei allen Legirungen, die einen Ueberschuss von Zink enthalten, während sie nahezu 1000 Mal geringer bei solchen ist, die einen Ueberschuss von Kupfer enthalten.

5. *Einwirkung von Salzsäure von 1,05 spec. Gew. auf Legirungen von Zink und Kupfer.* Auf die Legirungen $Zn_5Cu$ und $Zn_4Cu$ wirkt die Säure ebenso ein, als ob das Zink frei und nicht mit dem Kupfer legirt vorhanden wäre, die Legirung $Zn_3Cu$ aber, welche nur 5 Proc. Kupfer mehr enthält, wird nur halb so stark angegriffen und auf die Legirung ZnCu und alle, in denen Cu im Ueberschuss vorhanden ist, übt die Säure gar keine Wirkung mehr aus.

6. *Einwirkung von $SO_3,HO$ und $SO_3,3HO$ auf Legirungen von Zink und Kupfer bei 150°.* Die Einwirkung von $SO_3HO$ ist bei den Legirungen, welche Zink im Ueberschuss enthalten, weit schwächer als bei denen mit überschüssigem Kupfer, so ist sie z. B. bei der Legirung ZnCu nahezu 15 Mal so heftig als bei der $Zn_2Cu$. Noch auffallender ist es, dass bei den Legirungen, die Zink im Ueberschuss enthalten, das Zink nicht allein die Einwirkung der Säure auf die Legirung verhindert, sondern auch das Kupfer vor dem Angriffe der Säure schützt, denn das, was gelöst wird, ist fast ausschliesslich Zink, während bei den Legirungen mit überschüssigem Kupfer auch dieses angegriffen und in grosser Menge gelöst wird. — Sehr verschieden hiervon ist die Einwirkung der Säure $SO_3,3HO$. Sie wirkt viel stärker auf die Legirungen mit überschüssigem Zink, als auf die mit überschüssigem Kupfer ein. Sehr merkwürdig ist es, dass, während

alle Legirungen, mag nun Zink oder Kupfer im Ueberschuss sein, mehr oder weniger angegriffen werden, die Säure gar keine Wirkung auf die Legirung ZnCu ausübt.

7. *Einwirkung von Salpetersäure von 1,25 spec. Gew. auf Legirungen von Kupfer und Zinn.* Bei keiner Legirung ist die Einwirkung so stark, als wenn das Kupfer allein vorhanden wäre, aber trotzdem nimmt dieselbe zu mit der Quantität des Zinns in der Legirung, so wird z. B. die Legirung $CuSn_5$ 10 Mal so stark angegriffen als CuSn.

8. *Einwirkung von Salzsäure von 1,10 sp. Gew. auf Kupfer-Zinnlegirungen.* Durch die Gegenwart von Kupfer wird die Wirkung der Säure auf das Zinn beeinträchtigt, indem sie geringer wird, wenn der Gehalt an Kupfer wächst.

9. *Einwirkung von Schwefelsäure* ($SO_3$,HO) *auf Kupfer-Zinnlegirungen bei 150⁰.* Kupfer verzögert die Einwirkung der Säure auf das Zinn, aber keine Legirung wird dem quantitativen Verhältniss des Zinns zum Kupfer entsprechend angegriffen. So wird z. B. $Sn_5Cu$ nicht stärker angegriffen als SnCu, dagegen werden $SnCu_4$ und $SnCu_5$ weniger angegriffen als irgend eine der andern Legirungen, während die beiden Legirungen $SnCu_2$ und $SnCu_3$ verhältnissmässig heftig und stärker als alle übrigen Legirungen angegriffen werden. Es ist dies schwer verständlich. Die Verf. haben übrigens auch bei Versuchen über die Wärmeleitung von Metallen und Legirungen gefunden, dass die beiden letzteren Legirungen ein von allen andern Zinn-Kupferlegirungen verschiedenes Leitungsvermögen besitzen und sie schliessen daraus, dass dieselben nicht einfache Metallgemenge, sondern bestimmte chemische Verbindungen seien.

---

# Notiz über die Einwirkung von Mangansuperoxyd auf Harnsäure.

Von C. Gilbert Wheeler.

Da die oxydirende Wirkung der verschiedenen Superoxyde in manchen Beziehungen von einander abweicht, so studirte ich die Einwirkung von Mangansuperoxyd auf Harnsäure. — Wird Harnsäure mit Wasser und Mangansuperoxyd erwärmt und Schwefelsäure in kleinen Portionen so lange zugesetzt, bis sich keine Einwirkung mehr zeigt, filtrirt und das Filtrat concentrirt, so erhält man nach längerer Zeit ziemlich grosse Krystalle, die sich durch Reactionen und Analyse als Parabansäure erkennen lassen. Wurde Harnsäure bei Abwesenheit von Schwefelsäure mit viel Wasser angerührt und in die erwärmte Mischung Mangansuperoxyd so lange eingetragen, bis keine $CO_2$ mehr entwich und filtrirt, so blieb auf dem Filtrum Manganoxalat. Das einigermassen concentrirte Filtrat setzte Krystalle ab, die durch Umkry-

stallisiren und Behandlung mit Thierkohle rein erhalten wurden. Sie waren geschmacklos, ziemlich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich; die Lösung gab mit HgCl keine Trübung, mit $AgONO_5$ und $H_3N$ einen weissen schimmernden Niederschlag; beim Erhitzen entwickelten die Krystalle viel Cyanammonium.

0,3595 Grm. gaben 0,133 Wasser und 0,398 $CO_2$, welche Daten dem Allantoin entsprechen:

| | gefunden: | verlangt: |
|---|---|---|
| C | 30,13 | 30,4 |
| H | 4,09 | 3,8 |

Die Mutterlauge enthielt viel Harnstoff. Ausserdem wurde noch ein amorpher Körper erhalten, dessen Menge zur Analyse zu gering war. Die Zersetzung lässt sich durch folgende Gleichung interpretiren:

$$3(C_{10}H_4N_4O_6) + 6MnO_2 + 8HO = 2(\underbrace{C_8H_6N_4O_6}_{\text{Allantoin}}) + 2(C_2O_2H_4N_2)$$

$$+ 4MnOC_2O_3 + 2(MnOCO_2).$$

Wird Harnsäure mit Mangansuperoxyd bei Gegenwart von sehr wenig Wasser behandelt, so bildet sich wenig Allantoin, viel Harnstoff, Oxalsäure und Kohlensäure; die Einwirkung ist also der Oxydation mit Bleisuperoxyd analog.

---

## Zur Geschichte einiger Derivate der Zimmtsäure.

Von Emil Erlenmeyer.

Als ich vor etwa zwei Jahren in dieser Zeitschrift (1864, 545) einige Mittheilungen über die Darstellung und die Zersetzung der Dibromhomotoluylsäure ($C_9H_8Br_2O_2$)[1]) durch siedendes Wasser machte und eine Säure von der Zusammensetzung $C_9H_9BrO_3$, die sich bei dieser Zersetzung bildet, erwähnt hatte, fügte ich Seite 555 folgende Bemerkung bei:

„Die bisher beobachteten Erscheinungen sind schon interessant genug, um zu einem genaueren Studium derselben anzueifern; denn es liegt darin die Quelle einer Reihe von Verbindungen verborgen, welche identisch oder isomer sind mit schon bekannten oder mit solchen, welche man aus schon bekannten nach üblichen Methoden wird darzustellen im Stande sein.

Ich erinnere nur an die nahe Beziehung in der Zusammensetzung der Säure $\text{Ɵ}_9H_9Br\text{Ɵ}_3$ und der kürzlich von Zwenger und Bodenbender in dem Steinklee entdeckten Melilotsäure $\text{Ɵ}_9H_{10}\text{Ɵ}_3$. Denkt man sich aus der bromhaltigen Säure HBr weg, so hat man die Zusammensetzung der Cumarsäure. Führt man der Cumarsäure HBr zu, so hat man eine Säure von der Zusammensetzung der in Rede stehen-

1) C = 12; O = 16.

den gebromten Säure. Existirt wirklich die Säure $\text{Є}_9H_7Br\Theta_2$, d. h. entsteht dieselbe als Zersetzungsproduct aus der Bibromhomotoluylsäure oder lässt sie sich nach der Methode von Peligot aus zimmtsaurem Silber mit nicht überschüssigem Brom darstellen, so ist dieselbe gleich zusammengesetzt mit einem Product, das jedenfalls aus Cumarin- und Bromwasserstoff wird zusammengesetzt werden können. Ist es andrerseits möglich, der Monobromzimmtsäure BrH zu entziehen, so erhält man einen Körper von der Zusammensetzung des Cumarins. Aehnlicher Beziehungen giebt es noch eine ganze Reihe, deren Studium ich mir zur Aufgabe mache, aber es sind noch andere Verhältnisse, welche mich zu einer näheren Untersuchung der chemischen Metamorphosen der Zimmtsäure selbst, sowie ihres Alkohols und Aldehyds anspornen."

Es geht daraus wohl zur Genüge deutlich hervor, dass ich das Studium dieser Reihe von Verbindungen selbst weiter fortsetzen wollte. Nachdem ich (Ann. Ch. Pharm. 137, 327 oder d. Z. N. F. 2, 206) dann weiter die Homotoluylsäure und einige ihrer Abkömmlinge beschrieben hatte und damit glaubte von Neuem meine Collegen überzeugt zu haben, dass ich die Untersuchung dieser interessanten Körperclasse selbst fortsetzen wollte, nahm ich mir vor, nicht eher wieder etwas darüber zu publiciren, bis ich alle die in der obigen Bemerkung angedeuteten Fragen experimentell beantwortet haben würde.

Es scheint mir aber nicht vergönnt zu sein, meinem Vorsatze ganz treu zu bleiben, da Glaser (diese Zeitschr. N. F. 2, 696) in Kekulé's Laboratorium dieselben Fragen zu beantworten sich anschickt.

Ich will jedoch trotzdem nur ganz kurz anführen, dass ich aus der Dibromhomotoluylsäure (welche Glaser in Bibromzimmtsäure umgetauft hat, einen Namen, der doch einer Säure $C_9H_6Br_2O_2$ zukommt) ebenfalls 2 verschiedene Säuren von der Zusammensetzung $C_9H_7BrO_2$ dargestellt habe, von denen ich die eine in centimetergrossen triklinometrischen Krystallen, ungefähr von dem Habitus der Kupfervitriolkrystalle erhielt, die andere in bis jetzt nicht bestimmbaren Nadeln anschoss.

Ich denke mir die Verschiedenheit der beiden Säuren der Art, dass man sie durch folgende Formeln ausdrücken kann:

| | |
|---|---|
| $C_6H_5$ | $C_6H_5$ |
| \| | \| |
| CH | CBr |
| ‖ | ‖ |
| CBr | CH |
| \| | \| |
| COOH | COOH. |

Die eine derselben habe ich bereits mit weingeistigem Kali bei 100° im zugeschmolzenen Rohre erhitzt. Es schied sich viel Bromkalium ab und bildete sich eine mit den Wasserdämpfen übergehende anfangs ölige, dann krystallinisch werdende Säure. Meine Absicht war, die Säure:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ C \\ ||| \\ C \\ | \\ COOH \end{array}$$

darzustellen. Es wäre aber auch möglich, dass die erhaltene Säure Aethoxyl- (oder Hydroxyl?)-Zimmtsäure ist.

Die Säure $C_9H_9BrO_3$, die man am besten Phenylhydroxylbrompropionsäure nennt, weil man noch nicht weiss, ob sie zur gewöhnlichen oder Paramilchsäure gehört, habe ich bereits mit Natriumamalgam und Wasser in eine bromfreie Säure übergeführt.

So viel für jetzt. Ich werde meine Untersuchungen fortsetzen, trotzdem dass Glaser ganz in der von mir angegebenen Richtung zu arbeiten begonnen hat, aber ich werde eher nichts wieder darüber veröffentlichen, als bis ich zu dem oben angedeuteten Abschlusse gekommen bin, selbst auf die Gefahr hin, dass Glaser alle die zu erwartenden Resultate *vor mir* in die Oeffentlichkeit zu bringen in der Lage sein könnte.

Heidelberg, im December 1866.

---

**Ueber die Darstellung von Aethylamin.** Von J. A. Wanklyn und E. T. Chapman. Die Verf. empfehlen zur Darstellung von reinem Aethylamin den folgenden Gang: Gleiche Volume von Jodäthyl, starkem Alkohol und Ammoniak werden eine halbe Stunde unter beständigem Umschütteln auf eine etwas unter dem Siedepunct des Wassers liegende Temperatur erhitzt. Das Product wird gekocht um überschüssiges Ammoniak zu vertreiben, dann über Kali destillirt, das Destillat in verdünnter Schwefelsäure aufgefangen, das Ammoniaksalz mit Hülfe von Alkohol entfernt und die alkoholische Lösung mit einer zur Abscheidung von $^9/_{10}$ der vorhandenen Basen genügenden Menge von Kali destillirt. Im Destillate ist dann ausser Wasser und Alkohol nur Aethylamin enthalten. — Durch blosses Erhitzen des Rohproductes lässt sich nicht alles Ammoniak austreiben, weil ein Theil desselben gebunden ist, ja es scheint als ob das Ammoniak die Fähigkeit besitzt, das Aethylamin theilweise aus seinen Verbindungen auszutreiben. Als reines salzsaures Aethylamin mit einer für die Salzsäuremenge unzureichenden Menge Ammoniak destillirt und das Destillat in verdünnter Salzsäure aufgefangen wurde, erhielten die Verf beim Verdunsten ein Salz, welches nur 59,94 Proc. Chlor enthielt, während Salmiak 66,33 Proc. und salzsaures Aethylamin 43,55 Proc. Chlor enthalten.

(Lond. R. Soc. Proc. 15, 218.)

---

**Bequeme Darstellungsweise des Diallyls.** Von E. Linnemann. Rohes Jodallyl wird mit Quecksilber, dem ein wenig Jod zugesetzt ist, geschüttelt. Die entstehende Verbindung, nach dem Pressen zwischen Papier der trocknen Destillation unterworfen, zersetzt sich nach der Gleichung: $2C_3H_5HgJ = Hg + HgJ_2 + C_6H_{10}$. Das Diallyl wird durch mehrmalige Destillation über kleine Mengen Natrium gereinigt.

(Ann. Ch. Pharm. 140, 180.)

**Reinigung der Schwefelsäure von Salpetersäure durch Holzkohle.** Von William Skey. Verdünnte Schwefelsäure lässt sich von Salpetersäure sehr leicht durch Schütteln mit etwas frisch ausgeglühter, pulverisirter Holzkohle und Filtriren befreien. Bei concentrirter Schwefelsäure gelingt dies indess nicht, selbst wenn man sie auch noch so lange mit der Kohle in Berührung lässt. (Chem. News, Nov. 9, 1866, 217.)

---

**Das specifische Gewicht der Essigsäure und ihrer Gemische mit Wasser.** Von Prof. Dr. Oudemans. Aus der sehr umfangreichen Untersuchung des Verf. können wir nur die Hauptresultate mittheilen, und müssen in allem Uebrigen auf das Original[1]) verweisen.

Das reine Essigsäurehydrat wurde aus dem käuflichen Eisessig durch Rectification über Braunstein und essigsaurem Natron (zur Entfernung der Schwefelsäure und schwefligen Säure) durch wiederholte fractionirte Destillation und schliesslich durch so lange fortgesetztes Umkrystallisiren erhalten, bis das spec. Gew. constant blieb. Der Schmelzpunct des reinen Essigsäurehydrats wurde bei 16,45°, das spec. Gew. bei 15° = 1,05533 gefunden. Der Siedepunct konnte nie ganz constant erhalten werden. Anfang des Siedens bei 763 Mm., Barometerstand 117°, nachdem $^1/_4$ übergegangen war Siedep. = 117,6°, nachdem $^1/_8$ übergegen war 118,2°.

Zur Bestimmung des spec. Gew. bediente sich der Verf. eines Pyknometers, dessen Volum zwischen 0° und 40° C. (die Untersuchungstemperaturen) mit aller Genauigkeit bestimmt wurde. Die Zusammensetzung der Essigsäuregemische wurde festgestellt durch Wägen des angewandten Essigsäurehydrats und des hinzugefügten Wassers. Alle Wägungen wurden auf den luftleeren Raum reducirt.

Im Ganzen wurden 25 Flüssigkeiten von verschiedenem Gehalte an Essigsäure und eine jede dieser bei möglichst niederen Temperaturgraden zwischen 0° und 40° untersucht. Die vom Verf. erhaltenen Zahlen weichen wesentlich von den von Mohr (Ann Ch. Pharm. 31) erhaltenen ab, stimmen jedoch ziemlich gut mit den älteren Angaben von van der Toom[2]). Der Grund dieser Differenz mit Mohr liegt nach dem Verf. darin, dass M. als Ausgangspunct seiner Untersuchung eine noch 5 Proc. Wasser enthaltende Essigsäure statt reinen Essigsäurehydrats genommen.

An allgemeinen Resultaten ergiebt sich, dass das Maximum der Dichtigkeit der Gemenge von Essigsäure und Wasser in *keinem Zusammenhange* steht mit einem festen Aequivalentverhältnisse von $C_4H_4O_4$ und Wasser. Dieses Maximum wechselt nämlich mit der Temperatur, so dass z. B. der grössten Dichtigkeit bei 0° ein Gehalt von 81 Proc. Essigsäure, der bei 5° ein Gehalt von 80 Proc., der bei 20° ein Gehalt von 78 Proc. und der bei 40° ein Gehalt von 76 Proc. Essigsäure entspricht.

Ferner ist der Einfluss, den das abnormale Verhalten des Wassers bei 4° C. auf das spec. Gew. der *sehr verdünnten* Essigsäure ausübt, sehr merkbar. Er zeigt sich bei der graphischen Darstellung der Dichtigkeitsverhältnisse so, dass die Curven für 0° bei etwa 4 Proc., die für 5° C. $5^1/_2$ Proc. Essigsäuregehalt einen Biegungspunct haben, ferner dass diese beiden Curven bei 2,1 Proc. Essigsäure sich schneiden, so dass also die Säure mit 2,1 Proc. Essigsäure zwischen 0° und 5° keine Ausdehnung zeigt.

Aus den dem Verf. aus den Versuchsresultaten durch Interpolation für jeden Temperaturgrad zwischen 0 und 40° und jeden Procentgehalt berechneten Dichtigkeitstabellen wollen wir die für 0°, 15° und 40° erhaltenen Zahlen geben.

---

1) Das specifische Gewicht der Essigsäure und ihrer Gemische mit Wasser, von Dr. A. C. Oudemans, Professor der Chemie am Polytechnicum zu Delft. Bonn, 1866. Verlag von Max Cohen & Sohn.

2) Handleiding tot het vinden van de ware sterkte van tat acidum aceticum door middel van de digtheid (s'Gravenhage 1824).

| Proc. Essig-säure | Dichtigkeit bei 0° | Dichtigkeit bei 15° | Dichtigkeit bei 40° | Proc. Essig-säure | Dichtigkeit bei 0° | Dichtigkeit bei 15° | Dichtigkeit bei 40° |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0,9999 | 0,9992 | 0,9924 | 51 | 1,0740 | 1,0623 | 1,0416 |
| 1 | 1,0016 | 1,0007 | 0,9936 | 52 | 1,0749 | 1,0631 | 1,0423 |
| 2 | 1,0033 | 1,0022 | 0,9948 | 53 | 1,0758 | 1,0638 | 1,0429 |
| 3 | 1,0051 | 1,0037 | 0,9960 | 54 | 1,0767 | 1,0646 | 1,0434 |
| 4 | 1,0069 | 1,0052 | 0,9972 | 55 | 1,0775 | 1,0653 | 1,0440 |
| 5 | 1,0088 | 1,0067 | 0,9984 | 56 | 1,0783 | 1,0660 | 1,0445 |
| 6 | 1,0106 | 1,0083 | 0,9996 | 57 | 1,0791 | 1,0666 | 1,0450 |
| 7 | 1,0124 | 1,0098 | 1,0008 | 58 | 1,0798 | 1,0673 | 1,0455 |
| 8 | 1,0142 | 1,0113 | 1,0020 | 59 | 1,0806 | 1,0679 | 1,0460 |
| 9 | 1,0159 | 1,0127 | 1,0032 | 60 | 1,0813 | 1,0685 | 1,0464 |
| 10 | 1,0176 | 1,0142 | 1,0044 | 61 | 1,0820 | 1,0691 | 1,0468 |
| 11 | 1,0194 | 1,0157 | 1,0056 | 62 | 1,0826 | 1,0697 | 1,0472 |
| 12 | 1,0211 | 1,0171 | 1,0067 | 63 | 1,0832 | 1,0702 | 1,0475 |
| 13 | 1,0228 | 1,0185 | 1,0079 | 64 | 1,0838 | 1,0707 | 1,0479 |
| 14 | 1,0245 | 1,0200 | 1,0090 | 65 | 1,0845 | 1,0712 | 1,0482 |
| 15 | 1,0262 | 1,0214 | 1,0101 | 66 | 1,0851 | 1,0717 | 1,0485 |
| 16 | 1,0279 | 1,0228 | 1,0112 | 67 | 1,0856 | 1,0721 | 1,0488 |
| 17 | 1,0295 | 1,0242 | 1,0123 | 68 | 1,0861 | 1,0725 | 1,0491 |
| 18 | 1,0311 | 1,0256 | 1,0134 | 69 | 1,0866 | 1,0729 | 1,0493 |
| 19 | 1,0327 | 1,0270 | 1,0144 | 70 | 1,0871 | 1,0733 | 1,0495 |
| 20 | 1,0343 | 1,0284 | 1,0155 | 71 | 1,0875 | 1,0737 | 1,0497 |
| 21 | 1,0359 | 1,0298 | 1,0166 | 72 | 1,0879 | 1,0740 | 1,0498 |
| 22 | 1,0374 | 1,0311 | 1,0176 | 73 | 1,0883 | 1,0742 | 1,0499 |
| 23 | 1,0390 | 1,0324 | 1,0187 | 74 | 1,0886 | 1,0744 | 1,0500 |
| 24 | 1,0405 | 1,0337 | 1,0197 | 75 | 1,0888 | 1,0746 | 1,0501 |
| 25 | 1,0420 | 1,0350 | 1,0207 | 76 | 1,0891 | 1,0747 | 1,0501 |
| 26 | 1,0435 | 1,0363 | 1,0217 | 77 | 1,0893 | 1,0748 | 1,0501 |
| 27 | 1,0450 | 1,0375 | 1,0227 | 78 | 1,0894 | 1,0748 | 1,0500 |
| 28 | 1,0465 | 1,0388 | 1,0236 | 79 | 1,0896 | 1,0748 | 1,0499 |
| 29 | 1,0479 | 1,0400 | 1,0246 | 80 | 1,0897 | 1,0748 | 1,0497 |
| 30 | 1,0493 | 1,0412 | 1,0255 | 81 | 1,0897 | 1,0747 | 1,0495 |
| 31 | 1,0507 | 1,0424 | 1,0264 | 82 | 1,0897 | 1,0746 | 1,0492 |
| 32 | 1,0520 | 1,0436 | 1,0274 | 83 | 1,0896 | 1,0744 | 1,0489 |
| 33 | 1,0534 | 1,0447 | 1,0283 | 84 | 1,0894 | 1,0742 | 1,0485 |
| 34 | 1,0547 | 1,0459 | 1,0291 | 85 | 1,0892 | 1,0739 | 1,0481 |
| 35 | 1,0560 | 1,0470 | 1,0300 | 86 | 1,0889 | 1,0736 | 1,0475 |
| 36 | 1,0573 | 1,0481 | 1,0308 | 87 | 1,0885 | 1,0731 | 1,0469 |
| 37 | 1,0585 | 1,0492 | 1,0316 | 88 | 1,0881 | 1,0726 | 1,0462 |
| 38 | 1,0598 | 1,0502 | 1,0324 | 89 | 1,0876 | 1,0720 | 1,0455 |
| 39 | 1,0610 | 1,0513 | 1,0332 | 90 | 1,0871 [1] | 1,0713 | 1,0447 |
| 40 | 1,0622 | 1,0523 | 1,0340 | 91 | | 1,0705 | 1,0438 |
| 41 | 1,0634 | 1,0533 | 1,0348 | 92 | | 1,0696 | 1,0428 |
| 42 | 1,0646 | 1,0543 | 1,0355 | 93 | | 1,0686 | 1,0416 |
| 43 | 1,0657 | 1,0552 | 1,0363 | 94 | | 1,0674 | 1,0403 |
| 44 | 1,0668 | 1,0562 | 1,0370 | 95 | | 1,0660 | 1,0388 |
| 45 | 1,0679 | 1,0571 | 1,0377 | 96 | | 1,0644 | 1,0370 |
| 46 | 1,0690 | 1,0580 | 1,0384 | 97 | | 1,0625 | 1,0350 |
| 47 | 1,0700 | 1,0589 | 1,0391 | 98 | | 1,0604 | 1,0327 |
| 48 | 1,0710 | 1,0598 | 1,0397 | 99 | | 1,0580 | 1,0301 |
| 49 | 1,0720 | 1,0607 | 1,0404 | 100 | | 1,0553 | 1,0273 |
| 50 | 1,0730 | 1,0615 | 1,0410 | | | | |

1) Die Dichtigkeit der mehr als 90 proc. Säure konnte nicht bei 0° bestimmt werden, da sie bei dieser Temperatur fest wird.

**Ueber die Umwandlung der Benzoesäure in Bernsteinsäure durch Oxydation.** Von G. Meissner und C. U. Shepard. Eine Reihe von physiologischen Versuchen, welche die Verf. ausführten, deuten darauf hin, dass ein Theil der in den thierischen Organismus eingeführten Benzoësäure durch Oxydation in Bernsteinsäure übergeht. Dieselbe Umwandlung erfolgt auch ausserhalb des Organismus. Trägt man nämlich in concentrirte wässrige Benzoësäurelösung Bleisuperoxyd ein und kocht das Gemisch unter allmäligem Zufügen von verdünnter Schwefelsäure, so erfolgt, je nach dem Mischungsverhältnisse, mehr oder weniger heftige Zersetzung unter Kohlensäureentwicklung. Unterbricht man den Process lange bevor alle Benzoësäure oxydirt ist, filtrirt, lässt den grössten Theil der Benzoësäure auskrystallisiren, entfernt mit Schwefelwasserstoff das gelöste Blei und darauf durch vorsichtigen Zusatz von Barytwasser die Schwefelsäure, so findet sich dann in der Lösung neben Benzoësäure Bernsteinsäure. Durch Verdampfen und Ausziehen der Benzoësäure aus dem Rückstande mit Aether lassen sich beide Säuren leicht trennen. Immer erhält man nur wenig Bernsteinsäure, was darin seinen Grund hat, dass diese selbst durch Bleisuperoxyd und verdünnte Schwefelsäure unter Kohlensäureentwicklung weiter oxydirt wird. Es kommt daher, abgesehen von geeigneter Mischung, sehr auf die Zeit an, zu welcher man bei dem Versuche die Lösung auf Bernsteinsäure prüft. So lange noch ein grosser Ueberschuss von Benzoësäure vorhanden ist, kann man am ehesten darauf rechnen, mehr Bernsteinsäure zu finden. Es ist gut, von Zeit zu Zeit einen Probetropfen der siedenden Flüssigkeit zu nehmen und verdunsten zu lassen. Dann kann man neben den dünnblättrigen, rissigen, wie angefressenen Krystallisationen der Benzoësäure leicht erkennen, ob und in welchem Mengenverhältnisse die entweder unregelmässig sechsseitigen oder rhombischen, zum Theil geschichteten Tafeln oder Rhomboëder der Bernsteinsäure vorhanden sind. So erkennt man den geeigneten Moment, die Oxydation zu unterbrechen und sieht, wie die Menge der vorhandenen Bernsteinsäure, nachdem sie ein Maximum erreicht hat, bei Fortsetzung der Oxydation wieder abnimmt und zuletzt ganz verschwindet. Die Verf. glauben, dass die Benzoësäure bei dieser Reaction nach der Gleichung $C_7H_6\Theta_2 + 8\Theta = C_4H_6\Theta_4 + 3C\Theta_2$ zerfalle (Untersuchungen über das Entstehen der Hippursäure im thier. Organismus. Hannover, 1866, Seite 7).

---

**Bildung einer dem künstlichen Tannin ähnlichen Substanz aus Kohle.** Von William Skey. Wenn bituminöse Kohle oder Lignit längere Zeit mit Salpetersäure erhitzt und dann das Ganze zur Trockne verdunstet wird, bleibt eine dunkelbraune Substanz zurück, von der ein grosser Theil in Wasser, namentlich in heissem, löslich ist. Diese Lösung hat einen bittern und adstringirenden Geschmack und wird durch Leim und Firniss ausgefällt. Der in Wasser lösliche sowohl, wie der unlösliche Theil sind leicht löslich in Alkohol und Aether, in kaustischen und kohlensauren Alkalien und gleichfalls in concentrirter Schwefelsäure, womit eine dunkelrothe Lösung entsteht, aus der durch Verdünnung der in Wasser unlösliche Theil wieder gefällt wird. Die Substanz scheint die Elemente der Salpetersäure zu enthalten, denn sie verbrennt sehr rasch und vollständig unter geringer Explosion. — Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Kohle scheinen demnach Substanzen gebildet zu werden, die analog dem künstlichen Tannin und der Pikrinsäure sind, welche bei der Einwirkung derselben Säure auf Harz entstehen. (Chem. News, Nov. 2, 1866, 206.)

---

**Ueber die Früchte des Kreuzdorns (graines de Nerprun) in chemischer und industrieller Hinsicht.** Von J. Lefort. Nach des Verf.'s Versuchen enthalten alle zum Färben benutzten Rhamnus-Körner (graines de Nerpruns tinctoriaux) zwei isomere Farbstoffe, von denen der eine, *Rhamnegin*, in Wasser löslich, der andere, *Rhamnin*, darin unlöslich ist. Die in ihren physikalischen Eigenschaften davon so verschiedenen Beeren von

Rhamnus catharticus enthalten, wie man seit lange weiss, ebenfalls Rhamnin, aber das Rhamnegin konnte nicht mit Sicherheit darin nachgewiesen werden.

*Rhamnegin.* Es ist gelblich weiss, leicht löslich in Wasser und heissem Alkohol, löslich in kalter concentrirter oder verdünnter Schwefelsäure, welche es ohne Abspaltung von Zucker in Ramnin verwandelt. Ebenso wirken Salpetersäure, Salzsäure und eine Anzahl neutraler Salze. Man erhält es jedes Mal, wenn man einen sehr concentrirten alkoholischen Farbstoffauszug der Körner (graine de Perse oder graine d'Avignon) bei niedriger Temperatur stehen lässt. Durch starken Alkohol und Aether gereinigt, bildet es blumenkohlartige Massen, die aus kleinen gelben, durchscheinenden prismatischen Krystallen bestehen. Es löst sich in Alkalien und alkalischen Erden und geht mit den Metalloxyden bestimmte Verbindungen ein. Die Zusammensetzung des Rhamnegins drückt der Verf. durch die Formel $C_{12}H_6O_5 + 2HO$ aus, die Bleiverbindung ist $C_{12}H_6O_5 + PbO$, die Kupferverbindung $C_{12}H_6O_5 + CuO$.

*Rhamnin.* Es ist unlöslich in Wasser, löslich in starkem, siedenden Alkohol, woraus es beim Erkalten in ähnlichen Formen wie das Rhamnegin krystallisirt. Mit Ausnahme seiner dunkleren gelben Farbe und seiner Unlöslichkeit in Wasser besitzt es alle Eigenschaften und auch die Zusammensetzung des Rhamnegins. Auch die Blei- und Kupferverbindung sind mit den Rhamneginverbindungen gleich zusammengesetzt. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure und wird daraus durch Wasser gefällt. Man erhält es jedes Mal, wenn man die Körner mit Wasser auskocht, das Gemisch auf ein Haarsieb schüttet und mit Wasser nachwäscht. Es scheidet sich dann als ein lebhaft citrongelber Niederschlag ab, den man durch Waschen mit Wasser, Alkohol und Aether reinigt. (Compt. rend. 63, 840.)

---

**Ueber den Isomorphismus des überchlorsauren Thalliums mit den entsprechenden Kalium- und Ammoniumsalzen.** Von H. E. Roscoe. Das überchlorsaure Thallium kann leicht durch Auflösen von metallischem Thallium in wässriger Ueberchlorsäure oder durch doppelte Zersetzung von schwefelsaurem Thallium mit überchlorsaurem Baryum erhalten werden. Es ist ebenso beständig wie die überchlorsauren Salze der Alkalimetalle.[1] Aus seinen Lösungen krystallirt es in farblosen, durchsichtigen, glänzenden und nicht zerfliesslichen rhombischen Krystallen, löslich in 10 Thln. Wasser von 15° und in $^3/_5$ Thln. von 100°, etwas löslich in Alkohol. Spec. Gewicht = 4,844 bei 15,5°. Es kann bis nahe zum Siedepuncte des Quecksilbers ohne Zersetzung erhitzt werden, bei höherer Temperatur entsteht eine schwarze Masse und schliesslich sublimirt Chlorthallium. Die Krystallform des Salzes ist ein rhombisches Prisma, dessen Winkel übereinstimmen mit den von Mitscherlich gemessenen Winkeln des Kalium- und Ammoniumsalzes. Es ist wasserfrei und nach der Formel $TlClO_4$ zusammengesetzt.

(Chem. News, Nov. 9, 1866, 217).

---

**Ueber die färbenden und Extractiv-Stoffe des Harns.** Von Edw. Schunck. Der Verf. zieht aus seinen nur sehr kurz mitgetheilten Versuchen folgende Schlüsse:

1. Der menschliche Harn enthält wenigstens zwei eigenthümliche und verschiedene Extractivstoffe, von denen der eine in Alkohol und Aether löslich, während der andere in Alkohol löslich, aber in Aether unlöslich ist. Die Existenz eines dritten in Aether sowohl wie in Alkohol unlöslichen Stoffes ist sehr zweifelhaft.

2. Die Zusammensetzung dieser Extractivstoffe variirt etwas, ohne dass

---

1) Nach Crookes, welcher dieses Salz durch Erhitzen des gelösten chlorsauren Salzes erhielt, soll dasselbe durch Wasser oder Alkohol sogleich unter Abscheidung von Trioxyd zersetzt werden (s. Jahresber. 1863, 252). F.

irgend welche Verschiedenheit im Aussehen und in den Eigenschaften wahrzunehmen ist. Diese Variationen sind nicht abhängig von der qualitativen Verschiedenheit des Harns oder von der Quelle desselben, sondern wahrscheinlich von der Zersetzung, welche während des Darstellungsprocesses stattfindet und welche nicht ganz vermieden werden kann.

3. Die vollständig reine, in Alkohol und Aether lösliche Extractivsubstanz ist nach der Formel $C_{36}H_{51}NO_{52}$, die in Aether unlösliche nach der Formel $C_{38}H_{27}NO_{28}$ zusammengesetzt. Diese Formeln sind aus der Analyse der Bleiverbindungen abgeleitet. Die Substanzen selbst konnten nicht in einem zur Analyse geeigneten Zustande erhalten werden.

(Lond. R. Soc. Proc. 15, 1.)

---

**Trennung der rechts- und linksweinsauren Lösungen mit Hülfe übersättigter Lösungen** Von Gernez. Eine übersättigte Lösung von linksweinsaurem Natrium-Ammonium krystallisirt nicht in Berührung mit einem Fragmente des rechtweinsauren Salzes und ebenso scheidet die übersättige Lösung des rechtsweinsauren Salzes auf Zusatz von linksweinsaurem keine Krystalle ab. Fügt man nun zu der übersättigten Lösung von traubensaurem Natrium-Ammonium einen Krystall rechtweinsauren Salzes, so scheidet sich nur rechtsweinsaures Salz ab und umgekehrt wird auf Zusatz von etwas linksweinsaurem Salz auch nur linksweinsaures Salz erhalten. Dieses ist eine einfache Methode, um aus dem traubensauren Doppelsalz ganz nach Belieben das eine oder das andere Salz abzuscheiden.

(Compt. rend. 63, 843.)

---

**Trennung von Kupfer und Palladium.** Von Wöhler. Das zuverlässigste Verfahren, beide Metalle quantitativ zu trennen, besteht darin, dass man das Kupfer als weisses Rhodanür fällt. Die kupferhaltige Palladiumchlorürlösung wird durch Einleiten des Gases mit schwefliger Säure gesättigt und das Kupfer dann durch Rhodankalium gefällt. Die Fällung des Palladiums durch Cyanquecksilber ist nicht genau.

(Ann. Ch. Pharm. 140, 144.)

---

**Ueber einige Bestandtheile des Emser Mineralwassers.** Von Dr. V. Wartha. Nach des Verf.'s Versuchen enthält das Emser Mineralwasser Cäsium und Rubidium in verhältnissmässig beträchtlicher Menge, aber kein Thallium. Um Rubidium und Cäsium vom Kalium zu trennen, wurden die Platinverbindungen durch Erhitzen in Wasserstoff zersetzt, die Chloride mit Wasser ausgezogen, kaustisch gemacht und die Oxyde in eine heisse concentrirte Lösung von Ammoniakalaun eingetragen. Beim Erkalten krystallisirte sofort ein Gemenge von Rubidium- und Cäsiumalaun, das nach einmaligem Umkrystallisiren keine Spur von Kalium mehr enthielt. Diese Alaune eignen sich ganz besonders zu spectralanalytischen Untersuchungen; sie geben sehr glänzende und nur langsam verschwindende Linien. Aus einem Liter des so weit eingedampften Wassers, dass die Lauge bei mässiger Abkühlung theilweise krystallinisch erstarrte, konnten diese Alaune in völlig reinem Zustande erhalten werden. (Journ. pr. Chem. 99, 90.)

---

**Ueber die Constitution des Topases.** Von G. Städeler. Die von Rammelsberg für den Topas angegebene Formel ($Al_2Fl_3$ $SiFl_2$)+5($Al_2O_3$. $SiO_2$) verlangt 17,5 Proc. Fluor. Bei den meisten Analysen wurde aber ein wesentlich höherer Fluorgehalt gefunden. Die Methoden zur Bestimmung des Fluors in Mineralien, die man zu diesem Zwecke mit kohlensauren Alkalien aufschliessen muss, liefern gewöhnlich einen zu kleinen Fluorgehalt und nach directen Versuchen des Verf.'s liegt der Grund dieser Erscheinung in der Flüchtigkeit der Fluoralkalien. (0,7556 Grm. NaFl verloren, im offenen Platintiegel geglüht, in 5 Minuten 2,5 Proc. an Gewicht, 1,9026

Grm. KFl in 15 Minuten auf dem Gasgebläse 9 Proc.) Die beim Aufschliessen entweichende Kohlensäure befördert natürlich noch das Verflüchtigen der Fluoralkalien. Diese Verlustquellen bei der Bestimmung des Fluors führten den Verf. zu der Ansicht, die höchste gefundene Fluormenge komme der Wahrheit am nächsten. Das ist nach Rammelsberg's Analysen 19,62 Proc. Führt man diesen Fluorgehalt in Rammelsberg's Daten ein, so kommt man zu dem einfachen atomistischen Verhältniss der Bestandtheile: $SiAl_2FlO_4$. Der Topas liefert nun beim Erhitzen Fluorsilicium, es muss daher in diesem Mineral eine Aluminiumverbindung der Kieselfluorwasserstoffsäure enthalten sein. Wenn aber Si = 14 gesetzt wird, so enthält die Kieselfluorwasserstoffsäure 3Fl, um also aus dem obigen Verhältnisse eine rationelle Formel abzuleiten, muss man es mit 3 multipliciren. $Si_3Al_6Fl_3O_{12}$ giebt aber die Formel $2(Al_2O_3.SiO_2) + (Al_2O_2)Fl.SiFl_2$ oder, wenn $\Theta = 16$ und $Si = 28$: $2\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{Si}\Theta\\(Al\Theta)_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 + \left.\begin{matrix}SiFl_6\\(Al\Theta)_2\end{matrix}\right\}$. Der Verf. betrachtet so den Topas als ein Doppelsalz von Fluorkieselaluminyl ($Al\Theta$ = d. einatomige Aluminyl) mit kieselsaurer Thonerde. — Der Topas verliert beim Glühen alles Fluorsilicium, aber es bleibt kein Fluoraluminyl zurück, da dieses offenbar durch Wasserdampf unter Flusssäureentwicklung in Thonerde verwandelt wird. So giebt der Verf. für die Zersetzung des Topases beim Glühen die Gleichung:

$$2\left.\begin{matrix}Si\Theta\\(Al\Theta.)_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 + \left.\begin{matrix}SiFl_6\\(Al\Theta)_2\end{matrix}\right\} + H_2\Theta = \left.\begin{matrix}SiFl_6\\H_2\end{matrix}\right\} + 2\left.\begin{matrix}Si\Theta_2\\(Al\quad)_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 + \left.\begin{matrix}Al\Theta\\Al\Theta\end{matrix}\right\}\Theta$$

Danach berechnet sich der Glühverlust auf 22,9 Proc. und davon müssen 89,9 Proc. als Fluor in Rechnung gebracht werden. Direct gefunden wurde ein Glühverlust von 22,98—23,03 Proc. Daraus berechnet sich der Fluorgehalt im Durchschnitt zu 20,68 Proc. Die Formel des Verf. verlangt 20,58 Proc. Fluor. In einer Tabelle wird auch für die übrigen Bestandtheile die Uebereinstimmung der nach der Formel des Verf. berechneten mit den direct gefundenen Werthen gezeigt.

Am Schlusse bemerkt der Verf. noch, dass die von H. Schiff angegebene Formel $\left.\begin{matrix}Si_3\\(Al\Theta)_6\\Fl_2\end{matrix}\right\}\Theta_8$ 7,45 Proc. Fl für den Topas verlangt, also entschieden nicht richtig ist. (Journ. pr. Chem. 99, 65.)

---

**Ueber die Zusammensetzung des Lievrits nebst Bemerkungen über die Formeln der Silicate.** Von G. Städeler. Die geringe Uebereinstimmung der bisher veröffentlichten Analysen des Lievrits veranlassten den Verf. sorgfältige Untersuchungen über die Zusammensetzung dieses Minerals vorzunehmen. Aus den gut unter sich stimmenden Analysen wird zunächst gefolgert, dass der Lievrit ein wasserhaltiges Silicat ist und dann leitet sich für denselben die rationelle Formel ab:

$$\left(\left.\begin{matrix}Si\Theta\\Fe_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 + \left.\begin{matrix}Fe\\Fe\end{matrix}\right\}\Theta + \left(\left.\begin{matrix}Si\Theta\\Ca_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 + \left.\begin{matrix}Fe\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right)\right.\text{oder } 2\left.\begin{matrix}Si\Theta\\Fe_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 + \left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{Fe}\\Ca_2H\end{matrix}\right\}\Theta_3.$$

Nach der ersten Schreibweise kommen auf 1 Atom $Si\Theta$ immer 4 Atome Metall oder einatomige Radicale. Dieses Verhältniss von Säure zu Base kommt in vielen Silicaten vor und auch der Aether $\left.\begin{matrix}Si\Theta\\4C_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta_3$ entspricht demselben. In noch grösserer Aussdehnung kommt ein anderes Verhältniss von Säure zur Basis vor, nämlich in der Silicatengruppe, welcher der Wollastonit angehört. Auch für diese Gruppe giebt es einen Aether $\left.\begin{matrix}Si\Theta\\2C_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta_2$. Aus letzterem entsteht durch Wasseraufnahme das unlösliche Hydrat $\left.\begin{matrix}Si\Theta\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$,

dem ersten Aether scheint kein Hydrat in fester Form zu entsprechen, der Verf. ist aber der Ansicht, dass das Hydrat mit 4 Atomen Wasserstoff das lösliche Kieselsäurehydrat sei. Das lösliche Hydrat wird nun als α-Siliciumsäure, das unlösliche als β-Siliciumsäure bezeichnet und der Verf. macht darauf aufmerksam, dass diese beiden Säuren in demselben Verhältniss zu einander stehen wie Phosphorsäure und Metaphosphorsäure:

$$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{P}\Theta \\ H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3 - H_2\Theta = \left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{P}\Theta \\ H\end{matrix}\right\}\Theta_2 \text{ und } \left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{Si}\Theta \\ H_4\end{matrix}\right\}\Theta_3 - H_2\Theta = \left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{Si}\Theta \\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2.$$

Die Analogie zwischen Phosphorsäure und Kieselsäure ist aber noch weiter zu verfolgen. Wie von der Phosphorsäure die α-Paraphosphorsäure und β-Paraphosphorsäure[1]) sich ableiten, $2\left.\begin{matrix}P\Theta \\ H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3 - H\Theta_2 = \left.\begin{matrix}2P\Theta \\ H_4\end{matrix}\right\}\Theta_5$ und $\left.\begin{matrix}2P\Theta \\ H_4\end{matrix}\right\}\Theta_5 - H_2\Theta = \left.\begin{matrix}2P\Theta \\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_4$, so leiten sich von der Siliciumsäure eine Reihe von Polysiliciumsäuren ab, die schon Würtz und Weltzien näher beschrieben haben, die aber der Verf. folgendermaassen betrachtet: Aus der α-Siliciumsäure entsteht durch Aneinanderlagerung von 2 Kieselsäuremolecülen unter Austritt von Wasser eine Reihe von Disiliciumsäuren: $2\left.\begin{matrix}Si\Theta \\ H_4\end{matrix}\right\}\Theta_3 - H_2\Theta = \left.\begin{matrix}2Si\Theta \\ H_6\end{matrix}\right\}\Theta_5$ = α-Disiliciumsäure, daraus wird $\left.\begin{matrix}2Si\Theta \\ H_4\end{matrix}\right\}\Theta_4$ = β-Disiliciumsäure und endlich $\left.\begin{matrix}2Si\Theta \\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_3$ = γ-Disiliciumsäure. Unter denselben Verhältnissen entstehen durch Aneinanderlagerung von 3 Kieselsäuremolecülen Trisiliciumsäuren und zwar α-, β-, γ-, δ-Trisiliciumsäure von $\left.\begin{matrix}3Si\Theta \\ H_8\end{matrix}\right\}\Theta_7$ bis $\left.\begin{matrix}3Si\Theta \\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$. Aehnlich bilden sich Tetrasiliciumsäure, Octosiliciumsäure u. s. w. Der Verf. glaubt aber für die natürlichen Silicate nicht mehr als Tetrasiliciumsäure nothwendig annehmen zu müssen. In einer Reihe von Beispielen zeigt der Verf. wie die natürlichen Silicate von diesen Hydraten sich ableiten und giebt z. B. dem Lievrit die Formel: $\left.\begin{matrix}Si\Theta \\ Fe_4\end{matrix}\right\}\Theta_3 + \left.\begin{matrix}Si\Theta \\ Ca_2(Fe\Theta)H\end{matrix}\right\}\Theta_3$, er hält ihn somit für ein Doppelsalz von zwei Silicaten, die sich von der α-Siliciumsäure ableiten.

Der Verf. hält diese Formeln für übersichtlicher, als die jetzt in der Mineralchemie gebräuchlichen, er glaubt denselben noch einen Vorzug vor den Formeln von Weltzien und Würtz geben zu müssen. Dadurch, dass er nicht, wie diese, den Wasserstoff des Hydrats ersetzt durch Metalle je nach der Atomigkeit derselben, sondern vielmehr als Radicale der Monoxyde einatomige Metalle, als Radicale der Sesquioxyde aber einatomige sauerstoffhaltige Combinationen für den Wasserstoff des Hydrats einführt, meint er der Willkür, namentlich in der Vertheilung der Säure auf Monoxyde und Sesquioxyde, weniger Spielraum zu lassen. Die sauerstoffhaltigen Radicale in den Sesquioxyden, die schon Peligot vor 25 Jahren vorgeschlagen hat, hält der Verf. besonders dadurch für berechtigt, dass die Sesquioxyde einen entschieden mehr sauren als basischen Character haben und dass man daher in ihnen, wie in Sauerstoffsäuren, Radicale annehmen müsse Solche Radicale sind Aluminyl AlΘ, Ferryl FeΘ, Manganyl MnΘ u. s. w. Auch in den Sesquioxydhydraten und den sich davon ableitenden Mineralien glaubt der Verf. diese Radicale mit Vortheil anwenden zu können. Dem einen Hydrat von der allgemeinen Formel $R_2O_3.HO$ oder $\left.\begin{matrix}R\Theta \\ H\end{matrix}\right\}\Theta$ entsprechen z. B. $\left.\begin{matrix}Al\Theta \\ H\end{matrix}\right\}\Theta$ = Diaspor; $\left.\begin{matrix}Al\Theta \\ Mg\end{matrix}\right\}\Theta$ = Spinell;

---

1) α-Paraphosphorsäure ist die sogenannte Pyrophosphorsäure, β-Paraphosphorsäure aber eine polymere Modification der Metaphosphorsäure, durch deren Annahme der Verf. die Verschiedenheit der metaphosphorsauren Salze erklären will.

$\left.\begin{matrix}Fe\Theta\\Fe\end{matrix}\right\}\Theta$ = Magneteisen; $\left.\begin{matrix}Al\Theta\\Al\Theta\end{matrix}\right\}\Theta$ = Korrud u. s. w. Dem anderen Hydrat $R_2O_3.3HO$ oder $\left.\begin{matrix}R\Theta\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_2$ entspricht Eisenoxydhydrat $\left.\begin{matrix}Fe\Theta\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_2$ u. s. w. Die beiden Hydrate der Sesquioxyde verhalten sich zu einander wie die $\alpha$- und $\beta$-Siliciumsäure.

Am Schlusse der Abhandlung giebt der Verf. kurz an, wie man die Formeln der Silicate nach alter Schreibweise in die seinigen umwandeln kann.

(Journ. pr. Chem. 99, 70.)

---

**Ueber die quantitative Bestimmung des Farbstoffs im Blute durch das Spectrum.** Von Dr. W. Preyer. Bisher bestimmte man den Gehalt des Blutes an Hämoglobin (Hämatokrystallin, Hämatoglobulin) entweder aus der Quantität des Eisens im Blut, oder aus der Intensität der Farbe des Blutes nach Verdünnung mit Wasser. Nach Hervorhebung der Mängel dieser Methoden theilt Verf. die von ihm angewandte Methode mit. Dieselbe beruht darauf, dass concentrirte Hämaglobinlösungen in einer gewissen Flüssigkeitsschicht auch bei starker Beleuchtung für alle Strahlen, mit Ausnahme der rothen, undurchgängig sind, während weniger concentrirte Lösungen in derselben Schicht neben Roth und Orange namentlich einen Theil des Grün unabsorbirt lassen. Verdünnt man daher eine abgemessene Blutmenge vor dem Spalt des Spectralapparates so lange mit Wasser, bis im Spectrum Grün auftritt, so kann man, wenn ein für allemal der Gehalt einer Hämoglobinlösung, die gerade Grün unter denselben Bedingungen durchlässt, bestimmt worden ist, mit Leichtigkeit den Procentgehalt jedes Blutes an Hämoglobin finden. Ist K der Gehalt der Hämoglobinlösung, w das zugesetzte Wasservolum, b das abgemessene Blutvolum, so ist der Procentgehalt x des Blutes an Hämoglobin: $x = \frac{K\ (w + b)}{b}$, oder wenn $b = 0{,}500$ Cc. $x = K\ (1 + 2\ w)$.

Man braucht, um diese Methode zu handhaben: 1. einen Bunsen-Kirchhoff'schen Spectralapparat ohne Scala; 2. eine fein graduirte, genau calibrirte Bürette und eben solche Pipette, welche in $^1/_{100}$ Cc. getheilt sind, oder wenigstens $^1/_{100}$ mit Sicherheit zu schätzen gestatten; 3. eine constante Lichtquelle.

Ausserdem muss man ein für allemal K experimentell bestimmen. Dies geschieht, indem man sich aus noch feuchtem umkrystallisirten Hämoglobin eine Lösung darstellt, welche für einen bestimmten Spectralapparat, eine bestimmte Lichtquelle, eine bestimmte unveränderliche Flüssigkeitsschicht (1 Cm.), eine bestimmte unveränderliche Entfernung von dem stets gleich grossen Spalte im Spectrum gerade Grün (zwischen den Fraunhofer'schen Linien E und F in der Gegend von b) auftreten lässt, so zwar, dass durch die geringste Erhöhung der Concentration dieses Grün ausgelöscht wird und durch die geringste Verminderung derselben der grüne Streifen an Intensität und Breite gewinnt. — Ist K durch Trocknen der Lösung über Schwefelsäure im luftverdünnten Raum, Trocknen bei 100° und Wägen des Rückstandes genau bestimmt, so hat man nur dafür zu sorgen, dass bei jedem einzelnen Versuche nichts verändert werde. Die durchstrahlte Flüssigkeitsschicht, die Weite des Spaltes, die Entfernung der unveränderlichen Lichtquelle und des Hämatinometers vom Spalte, die Stellung des Prismas müssen constant bei jedem Versuche sich gleich bleiben. Verf. benutzt als Lichtquelle eine sehr gleichmässige Petroleumflamme, und operirt in einem Raume, in welchem diese die einzige Lichtquelle ist.

Das zu untersuchende Blut muss frisch und anhaltend mit atmosphärischer Luft geschüttelt und geschlagen sein. Alle bisherigen Erfahrungen sprechen dafür, dass durch Schlagen alles Hämoglobin mit Sauerstoff gesättigt werde. Selbst wenn dies nicht der Fall wäre, so wäre dadurch wahrscheinlich kein Fehler bedingt, da auch das sauerstofffreie Hämoglobin die

grünen Strahlen von der Brechbarkeit b durchlässt. Ganz sicher kann man sich stellen durch Sättigen des Blutes mit Kohlenoxyd, was ausserdem die Haltbarkeit desselben befördert. Das Blut darf nicht filtrirt werden, weil das Fibrin bedeutende Mengen von Blutfarbstoff zurückhält. Vor dem Abmessen jeder Probe muss durch Umrühren der Zutritt der Luft erleichtert und ein Sinken der Blutkörperchen verhindert werden.

Bei der Ausführung eines Versuches verfährt Verf. in folgender Weise: Mit einer in 1/100 Cc. getheilten Pipette, welche noch 1/1000 Cc. zu schätzen gestattet, wird eine geringe Menge des zu untersuchenden Blutes in ein Glasgefäss mit planparalellen, genau 1 Cm. von einander entfernten Wandungen, ein sogenanntes Hämatinometer, gebracht. Dann lässt Verf. aus einer in 1/10 Cc. getheilten Bürette, die noch 1/100 Cc. zu schätzen gestattet, Wasser zufliessen, bis im Spectrum Grün auftritt. Während des Zufliessens von Wasser muss fortwährend umgerührt werden, damit die Blutkörperchen sich lösen, und die Flüssigkeit homogen und vollkommen durchsichtig werde. Der Procentgehalt von Hämoglobin ergiebt sich aus dem angewandten Blutvolum, dem verbrauchten Wasservolum und der Grösse K nach oben angeführter Gleichung. Verf. findet K = 0,8 Proc.

Die wesentlichsten Resultate einiger Versuche des Verf. enthält folgende Tabelle:

| Versuchsthier | In 100 Cc. Blut Hämoglobin in Grm. | In 100 Cc. Blut Eisen in Grm. |
|---|---|---|
| 1. Sehr kleiner Hund † | 13,29 | 0,05582 |
| 2. Feister Hammel * | 11,22 | 0,04712 |
| 3. Ochse | 13,65 | 0,05733 |
| 4. Kalb (10 Tage alt) † | 10,42 | 0,04375 |
| 5. Schwein (8 Monate alt) † | 14,36 | 0.06031 |
| 6. Ratte * | 8,85 | 0,03717 |
| 7. Junger, nicht ausgewachsener Hase † | 9,02 | 0,03788 |
| 8. desgl. † | 9,33 | 0,03918 |
| 9. desgl. * | 9,84 | 0,04134 |
| 10. Junge, nicht ausgewachsene Ente * | 9,29 | 0,03902 |

† bedeutet männliches, * weibliches Thier. — Der in der Tabelle angeführte Eisengehalt ist aus dem Hämoglobingehalt abgeleitet durch Multiplication mit 0,0042, indem nach übereinstimmenden Versuchen von Hoppe-Seyler, C. Schmidt und dem Verf. das Hämoglobin 0.42 Proc. Eisen enthält. – Fast alle Werthe sind Mittelwerthe aus mehreren, meist fünf Beobachtungen. Die angewandte Blutmenge betrug fast in allen Fällen 0,5—0,8 Cc.

Eine Zusammenstellung der nach des Verf.'s Methode erhaltenen Werthe mit den nach andern Methoden, namentlich durch Bestimmung des Eisengehaltes erhaltenen Resultate, zeigt, dass die aus dem Eisengehalte sich ergebenden Werthe sämmtlich (mit Ausnahme eines einzigen, auf einem zweifelhaften Versuche beruhenden) um ein Weniges geringer ausfallen, als die nach des Verf.'s Methode erhaltenen. Verf. zieht daraus den Schluss, dass das Hämoglobin jedenfalls der einzige Eisen enthaltende Bestandtheil des Blutes sei, vorausgesetzt, dass der Eisengehalt desselben bei allen Sorten von Blut 0,42 Proc beträgt; letzteres ist wahrscheinlich, da Hoppe-Seyler für Menschen-, Ochsen- und Hundeblut 0,42, für Gänseblut 0,413 Procent fand.

Das Verfahren des Verf.'s wird auch zur quantitativen Bestimmung anderer Farbstoffe, z. B. des Anilinroth benutzt werden können.

(Ann. Ch. Pharm. 140, 187.)

**Unterscheidung von Arsen und Antimonwasserstoff.** Von Dragendorff. Leitet man Arsenwasserstoff durch ein mit Kalistücken gefülltes Rohr, so wird er nicht zersetzt. Antimonwasserstoff aber verliert dadurch seinen ganzen Antimongehalt, indem das Kaliumhydrat sich mit einer metallglänzenden Schicht bedeckt. Man kann so Wasserstoffgas, das Arsen und Antimonwasserstoff enthält, den letzten vollständig entziehen, wenn man das Gemisch durch eine Röhre leitet, die eine 3—4 Zoll lange Schicht von Kaliumhydrat enthält. Der Verf. hält die sich dabei bildende metallglänzende Antimonverbindung für Antimonkalium. Der Luft ausgesetzt wird die Verbindung rasch zerstört, wahrscheinlich unter Bildung von antimonsaurem Kalium. (Z. analyt. Chem. 5, 200, aus „Materialien zur gerichtlich-chem. Analyse", S. 34.)

---

**Benutzung der Flusssäure zur Sodafabrication.** Von Walter Weldon. Chlornatrium und Magnesiumsulfat werden unter Zusatz von wenigstens einem Atom Wasser gemischt und erhitzt. Es resultirt Glaubersalz, Magnesia und Salzsäure Das so erhaltene Natriumsulfat wird mit Flusssäure behandelt, wodurch Natriumbisulfat entsteht unter Abscheidung von Fluornatrium. Letzteres wird mit der vorhin erhaltenen Magnesia zusammengebracht, es resultirt Aetznatron und Fluormagnesium. Das Fluormagnesium wird endlich wieder durch das vorhin entstandene Natriumbisulfat zersetzt und so die Verbindungen regenerirt, welche nöthig sind zur Verarbeitung einer neuen Menge Chlornatrium.

(Dingl. J. 182, 228 aus dem Mechanics Magazine, Sept. 1866, 150.)

---

**Eisenanalyse.** Von Dr. A. Bagh. Die Analyse eines Rohstahleisens von den Kurhessischen Eisenwerken zu Biber, das sich bei der Fabrikation der Gussstahlkanonen besonders bewährt hat, ergab folgende Zusammensetzung: 87,997 Fe, 6,555 Mn, 3,758 C. 0,578 P, 0,497 Si, 0,171 S, 0,127 Ca, 0,120 Cu, 0,118 As, 0,052 Mg, 0,027 Sb, ferner Spuren von Ag, Pb und Bi und ein wenig Schlacke, zus. = 100,00.

Die Auflösung des Eisens geschah durch Electrolyse von Salzsäure, in welcher das Eisenstück den positiven, eine Platinplatte den negativen Pol bildete. Auf dieser schlug sich Kupfer, nebst Spuren von Pb, Ag und Bi, welche letztere durch Flammenreactionen (Bunsen, Ann Ch. Pharm. 138, 3) erkannt wurden, nieder. (Ann. Ch. Pharm. 140, 180.)

---

**Umwalndung des Propylenoxyds in Aceton.** Von E. Linnemann. Verf. hat aus Propylenoxyd durch Natriumamalgam Isopropylalkohol, aus diesem Isopropyljodür, sowie durch Oxydation Aceton erhalten. Die genannten Körper wurden als solche an ihren Eigenschaften und Siedepuncten erkannt, das Isopropyljodür auch durch eine Jodbestimmung, „welche befriedigende Resultate lieferte". Verf. behält sich Versuche über die Einwirkung von Brom und von unterchloriger Säure auf Propylenoxyd vor.

(Ann. Ch. Pharm. 140, 178.)

---

Wir wollen nicht unterlassen hier auf die vortreffliche und höchst ausführlich gehaltene 3. und letzte Lieferung des 2. Bandes von Aug. Kekulé's Lehrbuch der organischen Chemie aufmerksam zu machen.

---

**Berichtigung.** — Im 23. Heft dieser Zeitschrift Seite 708 in der ersten Zeile ist durch Versehen des Setzers etwas ausgelassen und dadurch die von mir gemachte Note 1) völlig unverständlich geworden. Es muss an der angeführten Stelle heissen: 4) eine kleine Quantität eines krystallisirenden gegen 270° siedenden Kohlenwasserstoffs, welcher keine Verbindung mit Pikrinsäure eingeht und eine grössere Quantität eines flüssigen Kohlenwasserstoffs (Dibenzyl und ein Isomeres?). F.

---

## Berichtigungen.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Seite 13 | Zeile | 5 von oben | lies: | $C_4H_8O_3$ | statt: $C_4H_{83}O$. |
| „ 36 | „ | 2 „ „ | „ | $C_{16}H_{14}Ag_2N_2O_8$ | „ $C_{16}H_{14}Ag_2O_8$. |
| „ 41 | „ | 7 „ „ | „ | Crotonsäure | „ Carbonsäure. |
| „ 51 | „ | 17 „ „ | „ | dasselbe | „ dieselbe. |
| „ 53 | „ | 15 „ „ | „ | noch Umwandlung | „ nach Umw. |
| „ 62 | „ | 18 u. 27 v. o. | „ | Kaoline | „ Karoline. |
| „ 116 | „ | 15 von oben | „ | die Benzoësäure | „ in Benzoësäure. |
| „ 121 | „ | 32 von unten | „ | Aethmethoxalsäure | „ Aethoxalsäure. |
| „ 128 | „ | 11 von unten | „ | stickstofffreie | „ stickstoffhaltige. |
| „ 161 | „ | 26 von oben | „ | verlangt | „ verlangen. |
| „ 163 | „ | 7 von unten | „ | 6 Mol. Naphtylamin | „ 6 Mol. Anilin. |
| „ 164 | „ | 17 fehlt nach: | | Valeriansäure mit 6 Mol. „Anilin und dann 2 Mol.“ Phosphortrichlorid. | |
| „ 167 | „ | 8 u. 9 von oben | lies: | As | statt: Ag. |
| „ 175 | „ | 23 von oben | lies: | $C_2H_5$ | statt: $C_4H_5$. |
| „ 184 | „ | 3 von unten | „ | der | „ des. |
| „ 188 | „ | 33 von oben | „ | Glyoxylsäure | statt: Glycolsäure. |
| „ 202 | „ | 21 „ „ | „ | Br | „ B. |
| „ 208 | „ | 11 von unten | „ | Benzensäure | „ Benzoësäure. |
| „ 213 | „ | 5 „ „ | „ | werden | „ waren. |
| „ 217 | „ | 9 von oben | „ | CaS | „ NaS. |
| „ 223 | „ | 1 „ „ | „ | Chlorbenzoyl | „ Chlorbenzol. |
| „ 260 | „ | 9 „ „ | „ | Prof. Ryke | „ Ryhe. |
| „ 263 | „ | 4 „ „ | „ | b | „ C. |
| „ 277 | „ | 30 „ „ | „ | Cyansäure | „ cyansäuren. |
| „ 286 | „ | 22 von unten | „ | H. Lossen | „ W. Lossen. |
| „ 288 | „ | 19 „ „ | „ | Tieuté | „ Tienté. |
| „ 311 | „ | 2 „ „ | „ | Dibenzyls | „ Dibenzols |
| „ 311 | „ | 12 „ „ | „ | Dibromdibenzyls | „ Dibromdibenzols. |
| „ 315 | „ | 22 „ „ | „ | N. F. 2, 118 | „ N. F. , 118. |
| „ 336 | „ | 5 von oben | „ | Erythraea | „ Erythroea. |
| „ 411 | „ | 30 „ „ | „ | getränkt | „ getrübt. |
| „ 449 | „ | 12 „ „ | „ | $\begin{cases} CH_3 \\ CH(OH) \\ CO(OH) \end{cases}$ | „ $\begin{cases} CH_3 \\ CH_2(OH) \\ CO(OH) \end{cases}$ |
| „ 489 | „ | 2 von unten | „ | Nitril | „ Nitrit. |
| „ 580 | „ | 8 „ „ | „ | hinter Sulfobenzid fehlt: durch Chlor. | |
| „ 581 | „ | 6 von oben | „ | $\begin{cases} C_6H_4Cl \\ SO_2 \\ C_6H_4Cl \end{cases}$ | statt: $\begin{cases} C_6H_5Cl \\ SO_2 \\ C_6H_5Cl \end{cases}$ |
| „ 581 | „ | 23 von unten | „ | Einflüsse | „ Einflüssen. |
| „ 581 | „ | 14 „ „ | „ | zerfiele | „ zerfielen. |
| „ 582 | „ | 6 von oben | „ | im Monochlorbenzol | „ in. |
| „ 628 | „ | 16 „ „ | „ | Siedepunct | „ Schmelzpunct. |
| „ 661 | „ | 7 von unten | „ | $C_{18}H_{18}$ | „ $C_{18}H_9$. |
| „ 662 | „ | 12 „ „ | „ | nur Hydrochinon | „ kein. |
| „ 668 | „ | 3 von oben | „ | $C_5H_{10}Cl_2$ | „ $C_{11}H_{10}Cl_2$. |
| „ 668 | „ | 12 „ „ | „ | muss hinter Lösung der Punct wegfallen. | |
| „ 669 | „ | 19 von unten | „ | Kupferchlorid | statt: Kupferchlorür. |
| „ 687 | „ | 8 „ „ | „ | Jodnitrobenzol | „ Jodbenzol. |
| „ 688 | „ | 1 „ „ | „ | Jodnitrobenzol | „ Nitrobenzol. |
| „ 708 | „ | 23 von oben | „ | Sumpfgasrest | „ Sumpfgas erst. |
| „ 714 | „ | 5 von unten | „ | Itaconsäure | „ Staconsäure. |
| „ 726 | „ | 10 „ „ | „ | Gay-Lussac | „ Gey-Lussac. |
| „ 726 | „ | 25 „ „ | „ | schweflige Säure | „ schweflige Säuren. |

# Sachverzeichniss.

# Namenverzeichniss.

---

Druck von J. B. Hirschfeld in Leipzig.

